



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer: 0 088 050  
A2

⑰

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 83810075.8

⑳ Int. Cl.<sup>3</sup>: G 03 C 1/68  
C 09 D 11/10

㉑ Anmeldetag: 21.02.83

㉒ Priorität: 26.02.82 CH 1196/82

㉓ Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
Patentabteilung Postfach  
CH-4002 Basel(CH)

㉔ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.09.83 Patentblatt 83/36

㉕ Erfinder: Berner, Godwin, Dr.  
Waldhofstrasse 70  
CH-4310 Rheinfelden(CH)

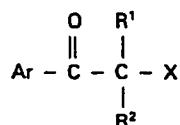
㉖ Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI NL

㉗ Erfinder: Hüslir, Rinaldo, Dr.  
Belchenstrasse 12  
CH-4054 Basel(CH)

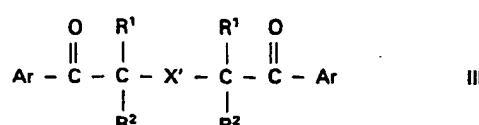
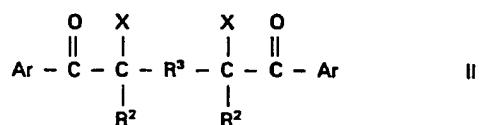
㉘ Erfinder: Kirchmeyr, Rudolf, Dr.  
Ettingerstrasse 9  
CH-4147 Aesch(CH)

㉙ Photohärtbare gefärbte Massen.

㉚ Verbindungen der Formel I, II oder III,



men Alkylen, Oxa- oder Azaalkylen bilden, R<sup>3</sup> eine direkte Bindung oder einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, X eine einwertige Aminogruppe und X' eine zweiwertige Amino- oder Diaminogruppe bedeuten, sind hervorragende Photoinitiatoren für die Photohärtung gefärbter, insbesondere pigmentierter Massen, die ein olefinisch ungesättigtes, photopolymerisierbares Bindemittel enthalten.



EP 0 088 050 A2

worin Ar einen schwefelhaltigen aromatischen Rest bedeutet, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einen gegebenenfalls substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeuten oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusam-

CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

3-13825/+

Photohärtbare gefärbte Massen:

Die Erfindung betrifft photohärtbare gefärbte Massen, die ein olefinisch ungesättigtes Bindemittel, ein Pigment oder einen Farbstoff und einen spezifischen Photoinitiator enthalten. Der Photoinitiator ist ein aromatisch-aliphatisches Keton, das im aromatischen Teil eine oder mehrere bestimmte schwefelhaltige Gruppen enthält und dessen aliphatischer Teil ein tertiäres  $\alpha$ -C-Atom enthält, an welchem sich eine Aminogruppe befindet.

Es ist bekannt, dass man zur Beschleunigung der Photohärtung von gefärbten Massen, wie beispielsweise Druckfarben oder Anstrichstoffen, vor der Bestrahlung Photoinitiatoren zusetzt. Auf diese Weise ist es möglich, solche Massen in sehr kurzer Bestrahlungszeit so weit zu härteten, dass ihre Oberfläche nicht mehr klebrig ist. Während es für transparente Ueberzugsmassen eine Reihe von technisch befriedigenden Photoinitiatoren gibt, stellt die Strahlenhärtung gefärbter Massen wegen der Anwesenheit der Licht-absorbierenden Pigmente oder Farbstoffe ein besonders schwierig zu lösendes Problem dar. Bei Druckfarben kommt dazu die Forderung nach extrem kurzen Härtungszeiten wegen der hohen Geschwindigkeit moderner Druckmaschinen. Die Anforderungen an Photoinitiatoren für gefärbte Massen sind deshalb wesentlich höher als für transparente photohärtbare Massen.

Bisher in der Technik verwendete Photoinitiatoren für die Härtung solcher gefärbter Massen wie z.B. Druckfarben oder Anstrichstoffe

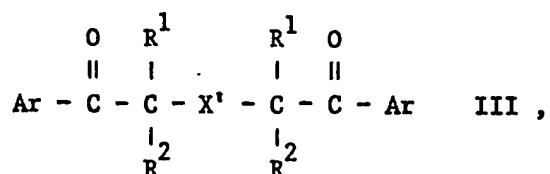
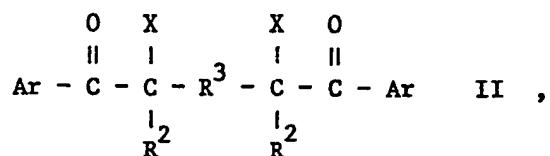
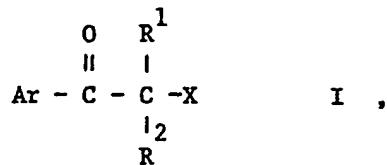
sind meist synergistische Gemische von ketonischen Photoinitiatoren mit spezifischen Aminen, beispielsweise Gemisch von Benzophenon mit Michlers Keton (4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon) oder mit p-Dimethylaminobenzoëurealkylestern oder Gemische von Thioxanthonen mit N-Methyl-diethanolamin. Solche Keton-Amin-Gemische neigen zur Vergilbung im Licht. Dies kann sich bereits bei der Strahlenhärtung äussern, spätestens aber bei längerer Lichteinwirkung auf die gehärteten Schichten. Einige dieser Verbindungen sind in den üblichen Acrylharz-Bindemitteln schwer löslich, neigen zur Rekristallisation und verkürzen die Lagerfähigkeit der Gemische beträchtlich. Andere solcher Verbindungen, wie z.B. die Alkanolamine, sind wasserlöslich und daher für Nass-Offset-Druckfarben nicht verwendbar. Ferner wirken die Keton-Amin-Gemische nach einem bimolekularen Startmechanismus, der diffusionskontrolliert ist und daher in höherviskosen Systemen relativ langsam abläuft.

In der EP-Anmeldung, Publ. Nr. 3002, wurden bereits molekulare Kombinationen von Arylketonen und Aminen als Photoinitiatoren vorgeschlagen, deren Aminogruppe sich an einem tertiären C-Atom in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe befindet. Die dort beschriebenen Aminoketone erwiesen sich jedoch als Photoinitiatoren in Klarlacken den entsprechenden Hydroxyketonen, die in derselben Patentschrift beschrieben sind, als unterlegen. Die dort beschriebenen Hydroxyketone sind zwar hervorragende Initiatoren für transparente Lacke, zeigen aber in pigmentierten Massen, wie z.B. in Druckfarben, nur mässig gute Wirkung.

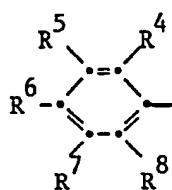
Ueberraschenderweise wurde gefunden, dass solche Aminoketone, die am aromatischen Kern mindestens eine Thioether- oder Sulfoxid-Gruppe tragen, in gefärbten Massen, insbesondere in Druckfarben, eine hervorragende Initiatorwirkung zeigen und die Nachteile der Keton-Amin-Gemische nicht oder in wesentlich geringerem Ausmass besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind daher photohärtbare gefärbte Massen,  
enthaltend

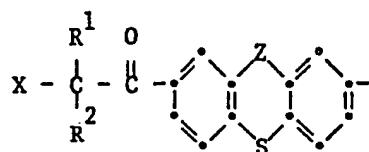
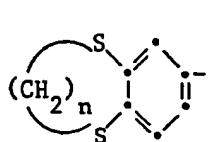
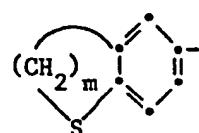
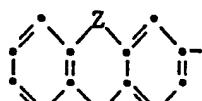
- a) ein olefinisch ungesättigtes, photopolymerisierbares Bindemittel,
- b) ein Pigment oder einen Farbstoff und
- c) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formeln I, II  
oder III



worin Ar einen schwefelhaltigen aromatischen Rest bedeutet, ausgewählt aus einer der folgenden Formeln,



IV



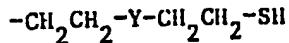
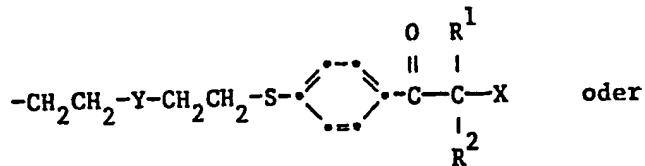
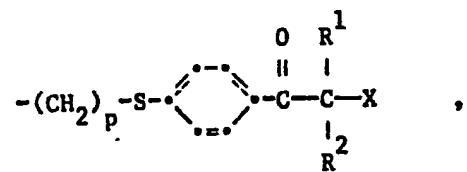
- 4 -

worin m 2 oder 3 und n 1, 2 oder 3 ist,

Z eine direkte Bindung  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$  oder  $-\text{S}-$  bedeutet,  
 $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  
 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Alkenyl,  $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cycloalkyl, Phenyl,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy,  
 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Hydroxyalkoxy, Phenoxy,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$ ,  $-\text{S-R}^9$ ,  $-\text{SO-R}^9$ ,  
oder  $-\text{SO}_2\text{R}^9$  bedeuten, jedoch mindestens einer der Reste  $\text{R}^4$  bis  $\text{R}^8$  eine  
Gruppe  $-\text{S-R}^9$  oder  $-\text{SO-R}^9$  ist,  
 $\text{R}^9$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxy-  
cyclohexyl, durch Cl, CN, SH,  $-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$ , Piperidino, Morpholino,  
OH,  $-\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$ ,  $-\text{OOC-R}^{10}$ ,  
 $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl})$ ,  $-\text{CON}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$ ,

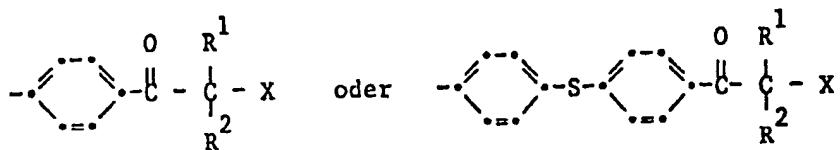
$-\text{CON} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{O}$ ,  $-\text{CO-(C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl)}$  oder  $-\text{CO-Phenyl}$  substituiertes

$\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2,3-Epoxypropyl, Phenyl,  $\text{C}_7\text{-C}_9$ -  
Phenylalkyl,  $\text{C}_7\text{-C}_9$ -Phenylhydroxyalkyl, durch Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl,  
 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy oder  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$  substituiertes Phenyl, 2-Benz-  
thiazolyl, 2-Benzimidazolyl oder einen Rest der Formeln



bedeutet, worin p 0 bis 4 ist und

Y Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, oder  $\text{R}^9$  einen Rest der Formel



bedeutet,

$R^{10}$   $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_2-C_4$ -Alkenyl oder Phenyl bedeutet,

$X$  eine Aminogruppe  $-N(R^{11})(R^{12})$  ist,

$X'$  ein zweiwertiger Rest der Formel  $-N\begin{array}{c} \cdot \\ | \\ \cdot \end{array} N-$ ,  $-N(R^{13})-$  oder  $-N(R^{13})-(CH_2)_x-N(R^{13})-$  ist, worin  $x$  1 bis 8 bedeutet,

$R^{11}$  Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl, durch OH,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder CN

substituiertes  $C_2-C_4$ -Alkyl,  $C_3-C_5$ -Alkenyl, Cyclohexyl,  $C_7-C_9$ -

Phenylalkyl, Phenyl oder durch Cl,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder

$-COO(C_1-C_4$ -Alkyl) substituiertes Phenyl bedeutet, oder  $R^{11}$  und  $R^1$  zusammen die Gruppe  $-CH_2OCH_2-$  bedeuten,

$R^{12}$  eine der für  $R^{11}$  gegebenen Bedeutungen hat oder zusammen mit  $R^{11}$

$C_3-C_7$ -Alkylen bedeutet, das durch  $-O-$ ,  $-S-$  oder  $-N(R^{14})-$  unterbrochen sein kann, oder  $R^{12}$  zusammen mit  $R^2$   $C_1-C_8$ -Alkylen,  $C_7-C_{10}$ -Phenyl-

alkylen, o-Xylylen oder  $C_1-C_3$ -Oxa- oder Azaalkylen bedeutet,

$R^{13}$  Wasserstoff,  $C_1-C_9$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Hydroxyalkyl, Cyclohexyl oder Benzyl ist,

$R^{14}$  Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Hydroxyalkyl,  $-CH_2CH_2CN$ , oder  $-CH_2CH_2COO(C_1-C_4$ -Alkyl) bedeutet,

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander  $C_1-C_8$ -Alkyl, durch OH,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,

CN,  $-COO(C_1-C_8$ -Alkyl) oder  $-N(R^{11})(R^{12})$  substituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl,

Phenyl, Chlorphenyl,  $R^9-S$ -Phenyl oder  $C_7-C_9$ -Phenylalkyl bedeuten

oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen  $C_2-C_8$ -Alkylen,  $C_3-C_9$ -Oxa- oder Azaalkylen

bedeuten,

$R^3$  eine direkte Bindung,  $C_1-C_6$ -Alkylen;  $C_2-C_6$ -Oxaalkylen oder Cyclohexylen ist oder zusammen mit den beiden Substituenten  $R^2$

und den beiden C-Atomen, an die diese Substituenten gebunden sind,

einen Cyclopantan-, Cyclohexan-, Cyclohexen-, Endomethylencyclohexan-

oder Endomethylencyclohexenring bildet.

$R^9$  als Alkyl kann darin unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl sein wie

- 6 -

z.B. Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Isoamyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl oder n-Dodecyl.

$R^9$  als Alkenyl kann z.B. Allyl, Methallyl oder Undecenyl sein.

$R^9$  als substituiertes Alkyl kann beispielsweise 2-Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, Cyanomethyl, 2-Cyanoethyl, 2-Mercaptoethyl, Dimethylaminomethyl, Morpholinomethyl, 2-Piperidinoethyl, 2-Morpholinoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Butoxyethyl, 2-Ethoxybutyl, 2-Methoxymethyl, 2-(2'-Cyanoethoxy)-propyl, 2-(2'-Ethoxycarbonyl-ethoxy)-ethyl, 2-Actoxyethyl, 2-Acryloyloxypropyl, 2-Benzoyloxy-methyl, Carboxymethyl, 2-Methoxycarbonylethyl, Butoxycarbonyl-methyl, n-Octyloxycarbonylmethyl, 2-Diethylcarbamoylethyl, Morpholino-carbonylmethyl, 2-Isobutyroylethyl, 2-Benzoylethyl oder Acetyl methyl sein.

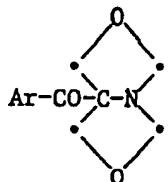
Wenn  $R^9$  Phenylalkyl oder Phenylhydroxyalkyl bedeutet, so kann dies z.B. Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Phenylhydroxymethyl oder 2-Phenyl-2-hydroxyethyl sein.

$R^9$  als substituiertes Phenyl kann beispielsweise 4-Chlorphenyl, 3-Bromphenyl, 2-Fluorphenyl, p-Tolyl, p-Isopropylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3-Ethoxy-p-tolyl, 3-Methoxycarbonyl-phenyl oder 4-Butoxycarbonyl-phenyl sein.

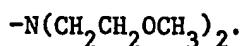
X kann eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe sein, bevorzugt ist X eine tertiäre Aminogruppe. Die Substituenten  $R^{11}$  und  $R^{12}$  können aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Gruppen sein. Beispiele für  $R^{11}$  und  $R^{12}$  sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxybutyl, 2-Methoxypropyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Cyanoethyl, Allyl, Methallyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenylethyl, Phenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Tolyl, 3-Hydroxyphenyl, 3-Methoxyphenyl,

4-Ethoxyphenyl, 4-Methoxycarbonyl-phenyl oder 2,4-Dimethylphenyl.

Wenn R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> zusammen Alkylen oder unterbrochenes Alkylen bedeuten, so kann X z.B. eine Pyrrolidino-, Oxazolidino-, Piperidino-, 3,5-Dimethylpiperidino-, Morpholino-, Thiomorpholino-, Piperazino-, 4-Methylpiperazino-, 4-(Cyanoethyl)-piperazino- oder 4-(Hydroxyethyl)-piperazinogruppe sein. Wenn R<sup>12</sup> zusammen mit R<sup>2</sup> einen Alkylen-, Phenylalkylen-, o-Xylylen-, Oxa- oder Azaalkylenrest bildet, so können diese zusammen mit dem C-Atom, an das R<sup>2</sup> und R<sup>12</sup> gebunden sind, beispielsweise einen Aziridin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Tetrahydroisochinolin-, Phenylaziridin-, Methylpyrrolidin-, Dimethylpiperidin- oder Morphinring bilden. Wenn R<sup>11</sup> und R<sup>1</sup> zusammen -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>- bedeuten, so bilden diese zusammen mit dem Stickstoffatom und dem quartären Kohlenstoffatom einen Oxazolidinring. Wenn auch R<sup>12</sup> und R<sup>2</sup> einen solchen Oxazolidinring bilden, so handelt es sich um Verbindungen der Formel



Bevorzugt ist X ein Morphinorest oder ein Rest der Formel



X' ist eine zweiwertige sekundäre oder tertiäre Amino- bzw. Diaminogruppe. Beispiele für Diaminogruppen  $-N(R^{13})-(CH_2)_x-N(R^{13})-$  sind insbesondere solche mit x = 1, 2, 3, 4 und 6.

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> als Alkyl oder substituiertes Alkyl können z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Isopentyl, Hexyl, Isooctyl, Hydroxymethyl, Methoxymethyl, 2-Cyanoethyl, 2-Methoxycarbonyl-ethyl, 2-Butoxycarbonyl-ethyl, Dimethylaminomethyl oder 3-Aminopropyl sein. Wenn R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen Alkylen, Oxa- oder Azaalkylen bedeuten, so bilden sie zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden

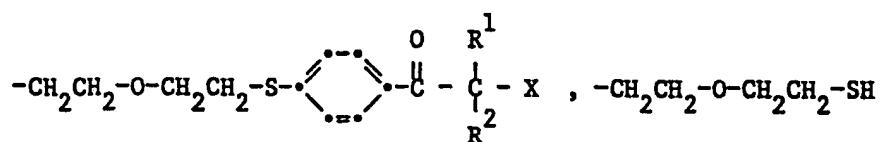
sind, beispielsweise einen Cyclopantan-, Cyclohexan-, Cyclooctan-, Tetrahydropyran-, Pyrrolidin- oder Piperidinring. Bevorzugt sind R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen, insbesondere Pentamethylen.

R<sup>3</sup> als Alkylen kann ein unverzweigter oder verzweigter Alkylenrest sein, wie z.B. Methylen, Ethylen, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexamethylen, 2,2-Dimethylpropylen-1,3 oder 2,3-Dimethylbutylen-1,4.

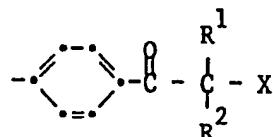
R<sup>3</sup> als Oxaalkylen kann z.B. 2-Oxapropylen-1,3 oder 3-Oxapentylen-1,5 sein.

Bevorzugt als Photoinitiatoren sind Verbindungen der Formel I, II oder III, worin Ar ein Rest der Formel IV ist, in dem mindestens einer der Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> eine Gruppe -S-R<sup>9</sup> darstellt. Diese Gruppe steht bevorzugt in 4-Stellung. Die übrigen Stellungen des Phenylrestes können entweder unsubstituiert sein oder ebenfalls eine Gruppe -S-R<sup>9</sup> darstellen oder einen sonstigen der oben definierten Substituenten R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup>, insbesondere einen Alkoxyrest darstellen. R<sup>9</sup> entspricht dabei der oben gegebenen Definition.

Bevorzugt sind als Photoinitiatoren weiterhin Verbindungen der Formel I, insbesondere solche Verbindungen der Formel I, worin Ar ein durch 1 oder 2 der Gruppen -S-R<sup>9</sup> und gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkoxygruppen substituierter Phenylrest ist, R<sup>9</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, Cyclohexyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl, Phenyl, durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl oder eine der Gruppen -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OOC-CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CN, -CH<sub>2</sub>COOH, -CH<sub>2</sub>COO(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl), -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl),



oder



bedeutet,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl sind oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen sind und

X eine Aminogruppe -N(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>) ist, worin

R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, durch OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder CN substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenyl ist und

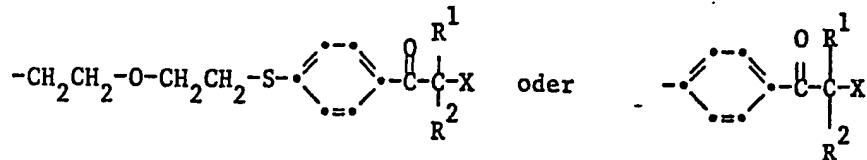
R<sup>12</sup> eine der für R<sup>11</sup> gegebenen Bedeutungen hat oder zusammen mit

R<sup>11</sup> C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen bedeutet, das durch -O-, -S- oder -N(R<sup>14</sup>)- unterbrochen sein kann, wobei R<sup>14</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, 2-Cyanoethyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl ist.

Besonders bevorzugt als Photoinitiatoren sind Verbindungen der Formel I, worin

Ar ein durch die Gruppe -S-R<sup>9</sup> substituierter Phenylrest ist,

R<sup>9</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl, Tollyl oder eine der Gruppen -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OOC-CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl), -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl),



bedeutet.

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen bedeuten und

X ein Morpholinorest oder ein Rest der Formel -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist.

Besonders bevorzugt sind insbesondere Photoinitiatoren der Formel I, worin Ar 4-Mercaptophenyl, 4-Methylthiophenyl oder 4-(2-Hydroxy-

- 10 -

ethyl)thiophenyl ist, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder Butyl sind und X eine Morphinogruppe bedeutet.

Beispiele für einzelne Verbindungen der Formel I sind die folgenden Verbindungen:

2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1,  
2-Methyl-1-[4-(ethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1,  
2-Methyl-1-[4-(butylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(octylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(dodecylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-mercaptophenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-hydroxyethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-acetoxyethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-acryloyloxyethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2,3-dihydroxypropylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2,3-epoxypropylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-(2-mercaptoethoxy)ethylthio)phenyl]-2-morpholino-  
propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(phenylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-benzothiazolthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-benzimidazolthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(octyloxycarbonylmethylthio)phenyl]-2-morpholino-  
propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methoxycarbonylmethylthio)phenyl]-2-morpholino-  
propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-ethylhexyloxycarbonylmethylthio)phenyl]-2-morpholino-  
propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-piperidino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(phenylthio)phenyl]-2-piperidino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-pyrrolidino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-oxazolidino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-methylpiperazino)-propanon-1

2-Methyl-1-[4-(phenylthio)phenyl]-2-(4-methylpiperazino)-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-dibutylamino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-diethylamino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-dimethylamino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-methyl-phenylamino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-butylamino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-di(2-ethylhexyl)-amino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-di(2-methoxyethyl)amino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(phenylthio)phenyl]-2-di(2-methoxyethyl)amino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(phenylthio)phenyl]-2-dibutylamino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-hydroxyethoxy)-3-(2-hydroxyethylthio)-phenyl]-  
-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-piperazino-propanon-1  
4,4'-Bis( $\alpha$ -morpholino-isobutyroyl)diphenylsulfid  
2,2'-Bis[4-( $\alpha$ -morpholino-isobutyroyl)-phenylthio]diethylether  
2-Ethyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-hexanon-1  
1-(4-Methylthiobenzoyl)-1-piperidino-cyclohexan  
1-(4-Methylthiobenzoyl)-1-morpholino-cyclohexan  
2-Methyl-1-[4-(ethylthio)-phenyl]-2-amino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-amino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(ethylthio)phenyl]-2-methylamino-propanon-1  
1-(4-Ethylthiobenzoyl)-1-methylamino-cyclohexan  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-butanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-pentanon-1  
2-Ethyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-butanon-1  
2-Propyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-pentanon-1  
2-Methyl-1-[4-(cyanomethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-cyanoethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-ethoxycarbonylethylthio)phenyl]-2-morpholino-  
propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(benzylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(cyclohexylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(carboxymethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1

- 12 -

2-Methyl-1-[4-(ethoxycarbonylmethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[3-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[2-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[3,4-bis(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylsulfinyl)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(phenylsulfinyl)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Ethyl-1-[4-(isopropylthio)phenyl]-2-morpholino-butanon-1  
2-Methyl-1-[4-(allylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methallylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-chlorethylthio)phenyl]-2-pyrrolidino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(3-brom-4-methoxyphenylthio)phenyl]-2-morpholino-  
propanon-1  
2-Methyl-1-[3-(2-chlor-4-isopropylphenylthio)phenyl]-2-morpholino-  
propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(3,4-bis-ethoxycarbonyl-phenylthio)phenyl]-2-  
morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-methacryloyloxyethylthio)phenyl]-2-morpholino-  
propanon-1  
2-Ethyl-1-[4-(2-(2-cyanoethoxy)-ethylthio)phenyl]-2-morpholino-  
hexanon-1  
4,4'-Bis( $\alpha$ -morpholino-isobutyroyl)-diphenyldisulfid  
1,2-Bis[4-( $\alpha$ -morpholino-isobutyroyl)-phenylthio]-ethan  
Bis[4-( $\alpha$ -morpholino-isobutyroyl)-phenylthio]-methan  
2,2'-Bis[4-( $\alpha$ -morpholino-isobutyroyl)phenylthio]diethylsulfid  
2-Methyl-1-[4-(2-butyroyloxyethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
1,4-Bis-[4-( $\alpha$ -morpholino-isobutyroyl)phenylthio]benzol  
2-Methyl-1-[4-(2-butyloxycarbonyl-propyl)thio-phenyl]-2-morpholino-  
propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-benzoyloxyethyl)thio-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-carboxyethyl)thio-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(dimethylaminocarbonylmethylthio)phenyl]-2-dimethyl-  
amino-propanon-1

2-Methyl-1-[4-(dibutylaminocarbonylmethylthio)phenyl]-2-dibutylamino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(morpholinocarbonylmethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(morpholinocarbonylethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-diethylaminocarbonylethylthio)phenyl]-2-dimethylamino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-ethoxyethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(3-oxobutylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Ethyl-1-[4-(3-phenyl-3-oxo-propylthio)phenyl]-2-morpholino-hexanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)-3-methyl-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
1-[4-Chlor-3-(methylthio)benzoyl]-1-morpholino-cyclohexan  
2-Methyl-1-[4-(ethylthio)-2-(methoxycarbonyl)-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-hydroxyethylthio)-3-methoxy-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[3-chlor-4-(3-mercaptopropylthio)-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[2,3,4,5,6-pentakis(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[3,4-bis-(2-hydroxyethylthio)-5-chlor-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-(2-thianthrenyl)-2-dimethylamino-propanon-1  
2-Methyl-1-(2-thianthrenyl)-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-(3-phenoxyanthinyl)-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-(3-phenoxyanthinyl)-2-dibutylamino-propanon-1  
2-Methyl-1-(3-thioxanthenyl)-2-morpholino-propanon-1  
1-(3,4-Dihydro-2H-1-benzothiopyran-6-yl)-2-methyl-2-morpholino-propanon-1  
1-(2,3-Dihydro-benzo[b]thiophen-5-yl)-2-methyl-2-di(2-methoxyethyl)amino-propanon-1

1-(1,3-Benzodithiol-5-yl)-2-ethyl-2-morpholino-propanon-1  
1-(2,3-Dihydro-1,4-benzotithiin-6-yl)-2-methyl-2-pyrrolidino-  
propanon-1  
1-(3,4-Dihydro-2H-1,5-benzodithiepin-7-yl)-2-methyl-2-morpholino-  
propanon-1  
2,7-Bis( $\alpha$ -morpholino-isobutyroyl)thioxanthene  
3,7-Bis( $\alpha$ -morpholino-isobutyroyl)phenoxykathien  
2,8-Bis( $\alpha$ -morpholino-isobutyroyl)thianthren  
2-Methyl-1-[4-(ethylthio)phenyl]-2-morpholino-butanon-1  
1-[4-(Methylthio)phenyl]-2-morpholino-2-phenyl-propanon-1  
1-[4-(Isopropylthio)phenyl]-2-piperidino-2-phenyl-propanon-1  
2,2-Diphenyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-ethanon-1  
1,2-Bis[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2,3-dimorpholino-3-phenyl-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2,3-dimorpholino-propanon-1  
2-Methyl-3-methoxy-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-  
propanon-1  
3-Ethoxy-2-methyl-1-[4-(2-hydroxyethylthio)phenyl]-2-morpholino-  
propanon-1  
4-Ethoxycarbonyl-2-methyl-1-[4-(ethylthio)phenyl]-2-morpholino-  
butanon-1  
1-(Dibenzothien-2-yl)-2-ethyl-2-morpholino-butanon-1  
1-[4-(Methylthio) phenyl ]-2-methyl-2-morpholino-4-cyano-butanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-hydroxyethylthio)phenyl]-2-morpholino-5-(di-2-  
hydroxyethylamino)-pentanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-3-phenyl-propanon-1  
2-Morpholino-1-[4-(methylsulfinyl)phenyl]-2-benzyl-3-phenyl-  
propanon-1  
1-(4-Methylthio-benzoyl)-1-dimethylamino-cyclohexan  
1,2-Dimethyl-2-(4-methylthiobenzoyl)-piperidin  
1-(4-Methylthiobenzoyl)-1-morpholino-cyclopentan  
1-(3-Methylthiobenzoyl)-1-morpholino-cyclopropan

1-(4-Tert.butylthiobenzoyl)-1-morpholinocyclohexen-3  
3-(4-Methylthiobenzoyl)-3-morpholino-tetrahydropyran  
3,4-Dimethyl-4-(4-dodecylthiobenzoyl)-oxazolidin  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-dodecylamino-propanon-1  
2-Ethyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-ethylamino-hexanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-di(2-cyanoethyl)amino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(allylthio)phenyl]-2-diallylamino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(ethylthio)phenyl]-2-di(2-hydroxyethyl)amino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(butylthio)phenyl]-2-(hexyl-methyl-amino)-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(benzylthio)phenyl]-2-dibenzylamino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(N-ethyl-phenylamino)-  
propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(N-methyl-4-ethoxycarbonylphenyl-  
amino)-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-methoxy-3-methyl-phenylamino)-  
propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(N-methyl-4-chlor-3-ethoxy-  
phenylamino)-propanon-1  
3,4-Dimethyl-4-(4-methylthiobenzoyl)-oxazolidin  
 $7\alpha$ (7H)-(4-Methylthiobenzoyl)-1H,3H,5H-oxazolo[3,4-c]oxazol  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-thiomorpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-oxazolidino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-[4-(2-hydroxyethyl)]piperazino-  
propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-[4-(2-cyanoethyl)]piperazino-  
propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-[4-(2-ethoxycarbonylethyl)]-  
piperazino-propanon-1  
2-Methyl-2-(4-methylthiobenzoyl)-pyrrolidin  
1-(2-Hydroxyethyl)-2-methyl-2-[4-(2-hydroxyethylthio)benzoyl]-  
pyrrolidin  
2-Methyl-1-[3-(methylsulfinyl)-4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-  
propanon-1

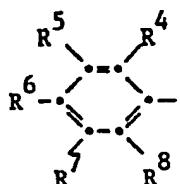
2-Methyl-1-[3-(methylsulfo)-4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[3-(methylsulfo)-4-(methylsulfinyl)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[3-(phenylsulfo)-4-(phenylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(dimethylaminomethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(diethylaminomethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-methoxycarbonylethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-acetylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(4-tolylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-ethoxycarbonyl)phenylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
3-[4-(Ethylthio)benzoyl]-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin  
2-Methyl-1-[3,4,5-tris-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[3,4,5-tris-(2-hydroxyethylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)-3-phenoxyphenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)-3-methoxy-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[3-(methylthio)-4-methoxy-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)-3-chlor-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[5-(methylthio)-2-methoxy-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[3,5-bis(methylthio)-2-methoxy-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[3-(methylthio)-4,5-dimethoxy-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)-5-brom-2-methoxy-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[5-(methylthio)-2-brom-4-methoxy-phenyl]-2-morpholino-propanon-1

2-Methyl-1-[4-(methylthio)-3,5-dichlor-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(methylthio)-2,3,5-trimethyl-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(butylthio)-3-butoxy-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(ethylthio)-3-chlor-5-methyl-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[3-(methylthio)-4-ethoxy-5-methyl-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-hydroxyethylthio)-2-chlor-5-methoxy-phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(2-hydroxycyclohexylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
2-Methyl-1-[4-(morpholino-methylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1  
Beispiele für Verbindungen der Formel II sind die folgenden Verbindungen:  
1,4-Bis[4-(methylthio)phenyl]-2,3-dimethyl-2,3-di-morpholino-1,4-butandion  
1,5-Bis[4-(2-hydroxyethylthio)phenyl]-2,4-dimethyl-2,4-di-morpholino-1,5-pentandion  
1,10-Bis[4-(isopropylthio)phenyl]-2,9-dimethyl-2,9-di-morpholino-1,10-decandion  
1,2-Bis[4-(methylthio)benzoyl]-1,2-bis(dimethylamino)-cyclohexen-4  
1,4-Bis[4-(methylthio)benzoyl]-1,4-di-morpholino-cyclohexan  
1,7-Bis[4-(methylthio)phenyl]-2,6-dimethyl-2,6-di-morpholino-4-oxa-1,7-heptandion  
 $\alpha,\alpha'$ -Bis[4-(methylthio)benzoyl]- $\alpha,\alpha'$ -dimorpholino-1,4-diethylcyclohexan  
1,3-Bis[4-(methylthio)benzoyl]-1,3-bis(diethylamino)cyclopentan  
2,3-Bis(4-methylthiobenzoyl)-2,3-dipiperidino-bicyclo[2.2.1]heptan  
2,3-Bis(4-ethylthiobenzoyl)-2,3-dimorpholino-bicyclo[2.2.1]hepten-5

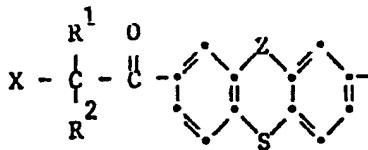
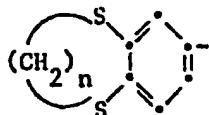
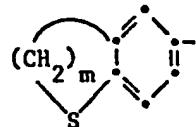
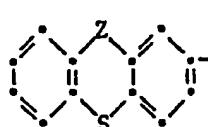
Beispiele für Verbindungen der Formel III sind die folgenden Verbindungen:

N,N'-Bis-[ $\alpha$ -(4-methylthiobenzoyl)isopropyl]-piperazin  
 N,N-Bis-[ $\alpha$ -(4-mercaptopbenzoyl)isopropyl]benzylamin  
 N,N'-Bis-[ $\alpha$ -(4-ethylthiobenzoyl)isopropyl]hexamethylendiamin  
 N,N'-Dimethyl-N,N'-bis[ $\alpha$ -(4-methylthiobenzoyl)isopropyl]hexamethylendiamin.

Die Verbindungen der Formel I, II und III sind zum Teil bekannte Verbindungen, deren allgemeine Herstellung in der Europ. Patentanmeldung Publ. Nr. 3002 beschrieben ist. Ein anderer Teil sind neue Verbindungen, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind. Es sind dies diejenigen Verbindungen der Formel I, II und III, worin Ar einen schwefelhaltigen aromatischen Rest bedeutet, ausgewählt aus einer der folgenden Formeln,



IV



worin m 2 oder 3 und n 1, 2 oder 3 ist,

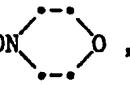
Z eine direkte Bindung, -CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -O- oder -S- bedeutet,

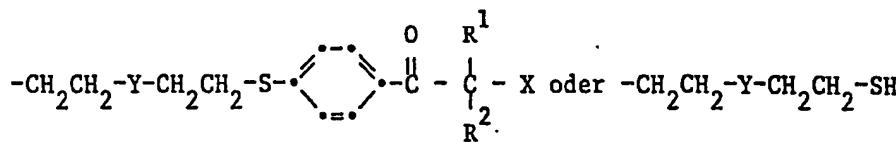
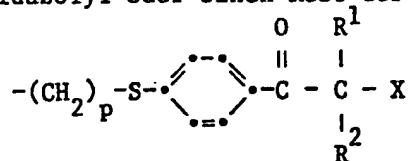
R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wassersstoff, Halogenen,

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy,

C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxy, Phenoxy, -COOH, -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl), -S-R<sup>9</sup>, -SO-R<sup>9</sup>

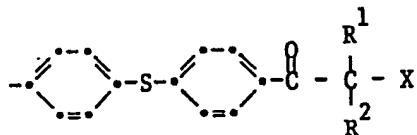
oder SO<sub>2</sub>R<sup>9</sup> bedeuten, je doch mindestens einer der Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> eine Gruppe -S-R<sup>9</sup> oder -SO-R<sup>9</sup> ist,

$R^9$  Wasserstoff,  $C_5-C_{12}$ -Alkyl,  $C_3-C_{12}$ -Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxy-cyclohexyl, durch Cl, CN, SH,  $-N(C_1-C_4\text{-Alkyl})_2$ , Piperidino, Morpholino,  $-O(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ ,  $-OCH_2CH_2CN$ ,  $-OCH_2CH_2COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ ,  $-OOC-R^{10}$ ,  $-COOH$ ,  $-COO(C_1-C_8\text{-Alkyl})$ ,  $-CON(C_1-C_4\text{-Alkyl})_2$ ,  $-CON$   ,  $-CO-(C_1-C_4\text{-Alkyl})$  oder  $-CO\text{-Phenyl substituiertes } C_1-C_4\text{-Alkyl}$ , 2-Hydroxypropyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2,3-Epoxypropyl,  $C_7-C_9$ -Phenyl-alkyl,  $C_7-C_9$ -Phenylhydroxyalkyl, durch Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder  $-COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$  substituiertes Phenyl, 2-Benzthiazolyl, 2-Benzimidazolyl oder einen Rest der Formeln



bedeutet, worin  $p$  null bis 4

$Y$  Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, oder  $R^9$  einen Rest der Formel



bedeutet,

$R^{10}$   $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_2-C_4$ -Alkenyl oder Phenyl bedeutet,

$X$  eine Aminogruppe  $-N(R^{11})(R^{12})$  ist,

$X'$  ein zweiwertiger Rest der Formel  $-N$    $-$ ,  $-N(R^{13})-$  oder

$-N(R^{13})-(CH_2)_x-N(R^{13})-$  ist, worin  $x$  1 bis 8 bedeutet,

- 20 -

$R^{11}$  Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl, durch OH,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder CN substituiertes  $C_2-C_4$ -Alkyl,  $C_3-C_5$ -Alkenyl, Cyclohexyl,  $C_7-C_9$ -Phenylalkyl, Phenyl oder durch Cl,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder  $-COO(C_1-C_4$ -Alkyl) substituiertes Phenyl bedeutet, oder  $R^{11}$  und  $R^1$  zusammen die Gruppe  $-CH_2OCH_2-$  bedeuten,

$R^{12}$  eine der für  $R^{11}$  gegebenen Bedeutungen hat oder zusammen mit  $R^{11}$   $C_3-C_7$ -Alkylen bedeutet, das durch -O-, -S- oder  $-N(R^{14})-$  unterbrochen sein kann, oder  $R^{12}$  zusammen mit  $R^2$   $C_1-C_8$ -Alkylen,  $C_7-C_{10}$ -Phenylalkylen, o-Xylylen oder  $C_1-C_3$ -Oxa- oder Azaalkylen bedeutet,

$R^{13}$  Wasserstoff,  $C_1-C_9$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Hydroxyalkyl, Cyclohexyl oder Benzyl ist,

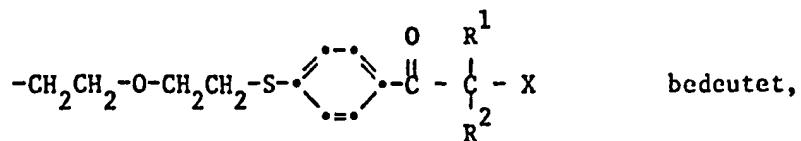
$R^{14}$  Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Hydroxyalkyl,  $-CH_2CH_2CN$  oder  $-CH_2CH_2COO(C_1-C_4$ -Alkyl) bedeutet,

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander  $C_1-C_8$ -Alkyl, durch OH,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, CN,  $-COO(C_1-C_8$ -Alkyl) oder  $-N(R^{11})(R^{12})$  substituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl, Phenyl, Chlorphenyl,  $R^9-S$ -Phenyl oder  $C_7-C_9$ -Phenylalkyl bedeuten oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen  $C_2-C_8$ -Alkylen,  $C_3-C_9$ -Oxa- oder Azaalkylen bedeuten,

$R^3$  eine direkte Bindung,  $C_1-C_6$ -Alkylen;  $C_2-C_6$ -Oxaalkylen oder Cyclohexylen ist oder zusammen mit den beiden Substituenten  $R^2$  und den beiden C-Atomen, an die diese Substituenten gebunden sind, einen Cyclopantan-, Cyclohexan-, Cyclohexen-, Endomethylencyclohexan- oder Endomethylencyclohexenring bildet.

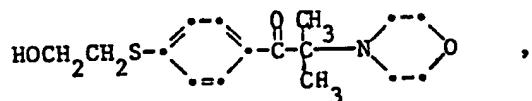
Bevorzugt sind davon die Verbindungen der Formel I, worin Ar eine Gruppe der Formel IV ist, in welcher mindestens einer der Reste  $R^4$  bis  $R^8$  eine Gruppe  $-S-R^9$  bedeutet.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel I, worin Ar ein durch die Gruppe  $-S-R^9$  substituierter Phenylrest ist,  
 $R^9$  Wasserstoff,  $C_5-C_8$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl, Cyclohexyl, Benzyl, Tolyl oder eine der Gruppen  $-CH_2CH_2-OOC-CH=CH_2$ ,  $-CH_2-COO(C_1-C_4$ -Alkyl),  $-CH_2CH_2-COO(C_1-C_4$ -Alkyl) oder



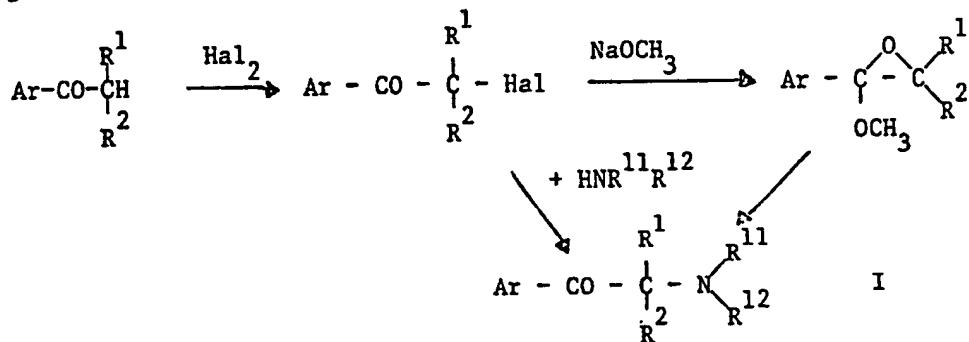
$R^1$  und  $R^2$   $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen  $C_4-C_5$ -Alkylen bedeuten und X ein Morphinorest oder ein Rest der Formel  $-N(CH_2CH_2OCH_3)_2$  ist.

Neu ist ferner die Verbindung der Formel



die ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I kann in Analogie zu den aus der EP-Anmeldung, Publ. Nr. 3002, bekannten Methoden durch Einführung der Aminogruppe in ein schwefelhaltiges Aryl-alkylketon gemäss folgenden Reaktionsschritten geschehen:



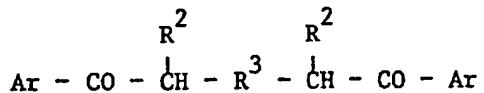
Hal bedeutet darin Halogen, insbesondere Chlor oder Brom.

Verwendet man dabei im letzten Reaktionsschritt ein halbes Mol eines primären Amines,  $R^{13}NH_2$  oder Piperazin oder ein di-sekun-

## däres Diamin

$R^{13}NH-(CH_2)_x-NHR^{13}$ , so erhält man dabei die entsprechenden Verbindungen der Formel III.

Die Verbindungen der Formel II können analog denen der Formel I hergestellt werden, indem man als Ausgangsmaterial Diketone der allgemeinen Formel



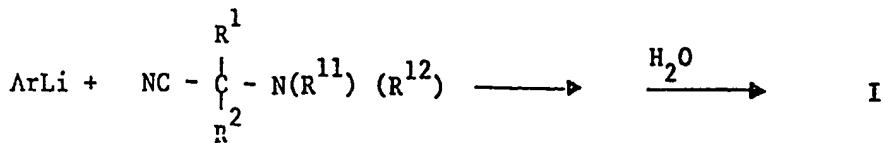
verwendet.

Verbindungen der Formel I, II oder III, in denen Ar ein durch eine Gruppe  $-\text{S}-\text{R}^9$  substituierter Phenylrest ist, können in alternativer Weise auch dadurch hergestellt werden, dass man nach der vorhin angegebenen Reaktionsfolge zuerst ein Aminoketon der Formel I, II oder III herstellt, in dem Ar ein durch Halogen substituierter Phenylrest ist, und anschliessend das Halogen durch  $-\text{S}-\text{R}^9$  austauscht. Als Halogen ist hierbei Chlor und Brom bevorzugt.

Ein solcher Austausch kann durch Reaktion mit dem entsprechenden Mercaptan  $\text{R}^9\text{SH}$  in Gegenwart von molaren Mengen einer starken Base bzw. durch Reaktion mit einem entsprechenden Alkalimercaptid  $\text{R}^9\text{S}-\text{Alkali}$  erzielt werden. Als starke Basen eignen sich hierfür beispielsweise Alkalimetalle oder deren Hydroxide, Carbonate, Amide, Hydride oder Alkoholate. Beispiele hierfür sind Na, K, Li,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaOCH}_3$ ,  $\text{KOC}_4\text{H}_9$  oder  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ . Die Reaktion wird bevorzugt in einem polaren Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Ethylenglykoldimethylether oder Dimethylsulfoxid, ausgeführt.

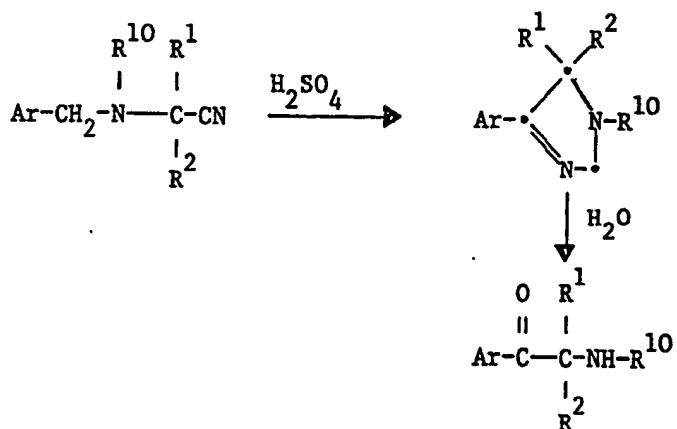
Eine Variante dieses Syntheseweges ist die Umsetzung einer durch Halogen im Arylrest substituierten Verbindung der Formel I, II oder III mit Alkalimetallsulfhydrid oder -sulfid und anschliessende S-Alkylierung des entstandenen Arylmercaptanes.

Eine dritte Herstellungsmöglichkeit für Verbindungen der Formel I ist die Umsetzung von  $\alpha$ -Aminoalkynitrilen mit den entsprechenden Aryl-lithium-Verbindungen:



In analoger Weise lassen sich aus den entsprechenden Dinitrilen Verbindungen der Formel II oder III herstellen.

Verbindungen der Formel I, worin X eine Gruppe  $-\text{NH}_2$  oder  $-\text{NHR}^{10}$  ist, können alternativ auch aus den entsprechenden Benzylaminoacetonitrilen durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und anschliessender Hydrolyse gemäss M.R. Euerby und R.D. Waigh, J. Chem. Res. 1982, 240, hergestellt werden:



Die Verbindungen der Formeln I, II oder III, in denen Ar ein durch  $\overset{9}{\text{R}}-\text{SO}-$  substituierter Phenylrest ist, können aus den entsprechenden  $\overset{9}{\text{R}}-\text{S}-$  Verbindungen nach bekannten Methoden durch selektive Oxidation hergestellt werden, beispielsweise durch Oxidation mit Persäuren oder nach der Methode von J. Drabowicz et al., Synthesis 1979, 39, bei welcher das Sulfid mit Brom und wässrigem Alkali in einem Zweiphasensystem behandelt wird.

Nähere Einzelheiten zur Synthese von Verbindungen der Formel I, II und III können den folgenden Herstellungsbeispielen entnommen werden. Die Temperaturen sind darin in °C angegeben.

Beispiel AHerstellung von Aminoketon-thioethern über die  $\alpha$ -Halogenketon-thioetherA<sub>1</sub>) 2-Brom-2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-propanon-1

369,2 g (1,9 Mol) 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-propanon-1 werden in 400 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur unter Kühlung 303,7 g (1,9 Mol) Brom, verdünnt mit 270 ml Tetrachlorkohlenstoff, langsam zugetropft. Dann wird mit Stickstoff das gelöste HBr-Gas ausgeblasen. Die Lösung wird eingeengt und anschliessend wie nachfolgend beschrieben weiter ~~gesetzt~~ gesetzt.

A<sub>2</sub>) 3,3-Dimethyl-2-methoxy-2-[4-(methylthio)phenyl]-oxiran

95,1 g (1,76 Mol) Natriummethylat werden in 600 ml ~~Methanol~~ gelöst und zu dieser Lösung werden bei Rückflusstemperatur 437,1 g (1,60 Mol) 2-Brom-2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-propanon-1, gelöst in 300 ml Methanol, zugetropft. Dann wird das Methanol abdestilliert. Der Rückstand wird auf Eiswasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die Etherlösung wird mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeengt. Die erhaltenen Kristalle werden durch Vakuumdestillation gereinigt.

Smp. 62-64°C

Sdp. 90 - 93°C/14 Pa.

A<sub>3</sub>) 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1

151,4 g (0,675 Mol) 3,3-Dimethyl-2-methoxy-2-[4-(methylthio)phenyl]-oxiran (Smp. 62-64°C) werden in 235,2 g (2,70 Mol) Morphin gelöst und auf Rückfluss erwärmt.

Nach 15 Stunden wird abgekühlt und das Morphin abdestilliert. Der Rückstand (Smp. 68-71°C) wird in Diethylether aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure extrahiert. Die Salzsäurelösung wird alkalisch gestellt und mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

getrocknet und eingeengt. Der Rückstand kann aus Ethanol umkristallisiert werden.

Smp. 75-76°C.

$C_{15}H_{21}NO_2S$  (279,40)

berechnet: C 64,48 % H 7,58 % N 5,01 % O 11,45 % S 11,48 %

gefunden: C 64,49 % H 7,51 % N 5,10 % O 11,58 % S 11,51 %

In gleicher Weise werden weitere Aminderivate hergestellt, die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt sind. Bei tiefesiedenden Aminen wird unter Druck gearbeitet. Die erhaltenen Rohprodukte können durch Umkristallisation oder durch Chromatographie über einer Kieselgel-Mitteldrucksäule gereinigt werden (Fliessmittel; Gemische von Essigester und Hexan). Von allen Verbindungen wurde die Struktur durch ein H-NMR-Spektrum bestätigt.

#### Beispiel B

##### Herstellung von Aminoketon-thioethern über die Halogenaryl-aminoketone

###### B<sub>1</sub>) 2-Chlor-1-(4-chlorphenyl)-2-methyl-propanon-1

182,7 g (1,0 Mol) 1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-propanon-1 werden auf 40° erwärmt und mit 71 g (1,0 Mol) Chlorgas in 5 Stunden bei 40 - 65° chloriert. Dann wird mit Stickstoff das gelöste HCl-Gas ausgeblasen. Das flüssige Rohprodukt wird anschliessend weiter umgesetzt.

###### B<sub>2</sub>) 2-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethyl-2-methoxy-oxiran

57,0 g (1,056 Mol) Natriummethylat werden in 360 ml Methanol gelöst und zu dieser Lösung werden bei Rückflusstemperatur 208,4 g (0,96 Mol) 2-Chlor-1-(4-chlorphenyl)-2-methyl-propanon-1 zugetropft. Dann wird das Methanol abdestilliert. Der Rückstand wird auf Eiswasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die Etherlösung wird mit Wasser gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingeengt. Das erhaltene Öl

wird durch Vakuumdestillation gereinigt.

Sdp. 107°C/1,3 KPa

$C_{11}H_{13}ClO_2$  (212,68)

berechnet: C 62,12 % H 6,16 % Cl 16,67 %

gefunden: C 61,89 % H 6,17 % Cl 16,61 %

B<sub>3</sub>) 1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-2-morpholino-propanon-1

85,1 g (0,4 Mol) 2-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethyl-2-methoxy-oxiran und 139,4 g (1,6 Mol) Morpholin werden zusammengegeben und auf Rückfluss erwärmt. Nach 22 Stunden wird abgekühlt und das Morpholin abdestilliert. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure extrahiert. Die Salzsäurelösung wird alkalisch gestellt und mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wird mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Smp. 73-75°C.

$C_{14}H_{18}ClNO_2$  (267,76)

berechnet: C 62,80 % H 6,77 % N 5,23 % Cl 13,24 %

gefunden : C 63,01 % H 6,85 % N 5,33 % Cl 13,14 %

B<sub>4</sub>) 1-[4-(2-Hydroxyethylthio)phenyl]-2-methyl-2-morpholino-propanon-1

20,1 g (0,075 Mol) 1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-2-morpholino-propanon-1 und 6,45 g (0,0825 Mol) Mercaptoethanol werden in 100 ml Dimethylformamid auf 95°C erwärmt. Dann werden 20,7 g (0,15 Mol) Kaliumcarbonat (wasserfrei) zugegeben. Die Suspension wird bei 95°C gerührt, bis keine Ausgangsverbindung mehr nachweisbar ist. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit Wasser übergossen und das Produkt wird in Ether aufgenommen. Die Etherschicht wird mit Wasser gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingeengt. Das erhaltene Öl wird über eine Trockensäule gereinigt und kristallisiert nach einiger Zeit.

Smp. 62-64°C.

$C_{16}H_{23}NO_3S$  (309,42)

Berechnet: C 62,11 % H 7,49 % N 4,53 % S 10,36 %  
 Gefunden: C 62,15 % H 7,59 % N 4,82 % S 10,49 %

In gleicher Weise werden weitere Thioetherderivate hergestellt, die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt sind. Bei tiefsiedenden Mercaptanen wird unter Druck gearbeitet. Die erhaltenen Rohprodukte können durch Umkristallisation oder durch Chromatographie über einer Kieselgel-Mitteldrucksäule gereinigt werden (Fliessmittel: Gemische von Essigester und Hexan). Von allen Verbindungen wurde die Struktur durch ein H-NMR-Spektrum bestätigt.

### Beispiel C

#### Herstellung von Mercaptophenylketonen und deren S-Alkylierung

##### C<sub>1</sub>) 1-(4-Mercaptophenyl)-2-methyl-2-morpholino-propanon-1

451 g Natriumsulfid-Hydrat (Gehalt 32-38 %  $Na_2S \approx 2$  Mol) werden in 800 ml N-Methyl-2-pyrrolidon und 400 ml Toluol suspendiert und auf 130° erwärmt. In einem Wasserabscheider werden ca. 290 ml Wasser abgetrennt und das Toluol anschliessend abdestilliert. 100 g (0,37 Mol) 1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-2-morpholino-propanon-1 werden portionenweise in die warme Lösung eingetragen und die Suspension während 12 Stunden auf 140° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird der pH des Reaktionsgemisches durch Zugabe von 6 N HCl auf 6 eingestellt und die Lösung von  $H_2S$  befreit. Danach wird die Lösung mit 1 Liter Wasser verdünnt und mit Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte werden mehrmals mit 20 %iger Natronlauge ausgeschüttelt, die vereinigten wässrig-alkalischen Extrakte mit 6 N HCl neutralisiert und mit Diethylether ausgeschüttelt. Die Etherextrakte werden über  $MgSO_4$  getrocknet und eingeengt. Das verbleibende Öl wird aus Cyclohexan kristallisiert. Smp. 68 - 69°C. (Verbindung Nr. 22)

$C_{14}H_{19}NO_2S$  (265,37)  
 Ber. C 63,37 H 7,22 N 5,28 S 12,08 %  
 Gef. C 63,42 H 7,31 N 5,40 S 12,05 %.

$C_2$ ) 1-(4-Allylthiophenyl)-2-methyl-2-morpholino-propanon-1

10 g (0,038 Mol) 1-(4-Mercaptophenyl)-2-methyl-2-morpholino-propanon-1, 5 g (0,041 Mol) frischdestilliertes Allylbromid und 5,2 g (0,038 Mol) trockenes Kaliumcarbonat werden in 50 ml Aceton suspendiert und 16 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Diethylether versetzt und die Wasserphase mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit 10 % NaOH-Lösung und Wasser gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und eingeengt. Das zurückbleibende Öl wird im Kugelrohr destilliert bei 180 - 200°C/13 Pa. (Verbindung Nr. 23)

$C_{17}H_{23}NO_2S$  (305,47)  
 Ber. C 66,84 H 7,60 N 4,59 O 10,48 S 10,50 %  
 Gef. C 66,92 H 7,64 N 4,63 O 10,60 S 10,52 %.

Beispiel D - S-Carbalkoxyalkylierung

1-[4-(2-Methoxycarbonylethylthio)-phenyl]-2-methyl-2-morpholino-propanon-1

Zu einer Lösung von 10 g (0,038 Mol) 1-(4-Mercaptophenyl)-2-methyl-2-morpholino-propanon-1 und 10 Tropfen Morpholin in 50 ml trockenem Dioxan werden unter Eiskühlung 5 ml frisch destilliertes Methylacrylat zugegeben. Es wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit 100 ml Diethylether verdünnt und die organische Phase mit gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über  $MgSO_4$  wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (Verbindung Nr. 24).

$C_{18}H_{25}NO_4S$  (351,50)  
 Ber. C 61,51 H 7,17 N 3,98 S 9,12 %  
 Gef. C 61,63 H 7,30 N 4,05 S 8,94 %.

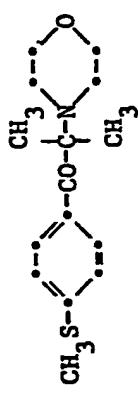
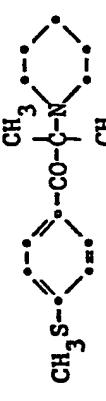
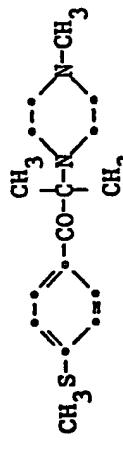
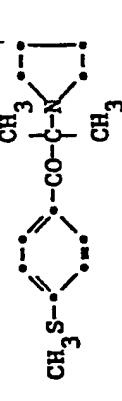
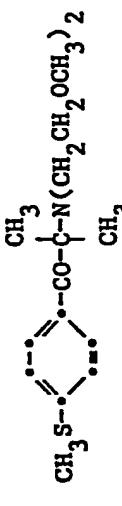
Beispiel E - S-Aminomethylierung1-[4-(Dimethylaminomethylthio)-phenyl]-2-morpholino-1-propanon

7,7 g (0,03 Mol) 1-(4-Mercaptophenyl)-2-methyl-2-morpholino-propanon-1 werden unter Eiskühlung mit 10 ml einer 40 %igen, wässrigen Lösung von Dimethylamin versetzt. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wird erneut im Eisbad gekühlt und 3 ml einer 35 %igen wässrigen Lösung von Formaldehyd zugetropft ( $\approx$  0,038 Mol Formaldehyd). Danach wird während 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und weitere 2 Stunden auf 50°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 25 ml Diethylether versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal ausgeethert. Nach dem Waschen der Etherlösung mit Wasser wird diese über  $MgSO_4$  getrocknet und im Vakuum eingedampft, wobei das Rohprodukt als Öl hinterbleibt (Verbindung Nr. 34).

Beispiel FOxidation der Thioether zu den Sulfoxiden

In einer Lösung von 20 g 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1 in 200 g Methylenchlorid wird bei 0° unter Röhren eine Lösung von 13 g m-Chlorperbenzoësäure in 50 g  $CH_2Cl_2$  zugetropft. Man lässt 2 Stunden nachröhren, wobei die gebildete m-Chlorbenzoësäure als weißer Niederschlag ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis/1 N NaOH gegossen, die organische Phase abgetrennt, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedampft. Das hinterbleibende rohe 2-Methyl-1-[4-(methylsulfenyl)-phenyl]-2-morpholino-propanon-1 wird aus Ethylacetat/Hexan umkristallisiert. Smp. 112 – 113°C. (Verbindung Nr. 31)

Tabelle 1  
Verbindung  
Nr.      Strukturformel      Herstellungs-  
                  methode      Reinigung      Physikal. Eigenschaften

1		A	Krist. (Ethanol)	Smp. 75-78°
2		A	Rohprodukt	Smp. 53-55°
3		A	Rohprodukt	Smp. 100-101°
4		A	Chromatographie flüssig	
5		A	Rohprodukt	flüssig

Fortsetzung Tabelle 1

Verbindung Nr.	Strukturformel	Herstellungs- methode	Reinigung	Physikal. Eigenschaften
6		A	Rohprodukt	flüssig
7		B	Rohprodukt	flüssig
8		B	Rohprodukt	Smp. 69-72°
9		B	Chromatographie	Smp. 62-64°
10		B	Krist. (Ethanol)	Smp. 88-90°

Forsetzung Tabelle 1

Verbindung Nr.	Strukturformel	Herstellungs- methode	Reinigung	Physikal. Eigenschaften
11		B	Krist. (Hexan)	Smp. 79-81°
12		B	Chromatographie flüssig	
13		B	Krist. (Ethanol)	Smp. 107-109°
14		B	Chromatographie	Smp. 67-69°
15		B	Chromatographie	Smp. 69-71°

Fortsetzung Tabelle 1

Verbindung Nr.	Strukturformel	Herstellungs- methode	Reinigung	Physikal. Eigenschaften
16		A	Chromato- graphie	viskos
17		B	Chromato- graphie	viskos
18		A	Krist. (Chlf.)	Smp. 188-91°
19		B	Chromato- graphie	viskos

<u>Fortsetzung Tabelle 1</u>	<u>Strukturformel</u>	<u>Herstellungs- methode</u>	<u>Reinigung</u>	<u>Physikal. Eigenschaften</u>
Verbindung Nr.				
20		B	Chromato- graphie	Smp. 158-160°
21		B	Chromato- graphie	viskos
22		C1	Krist. (Cyclohexan)	Smp. 68-69°
23		C2	Destill. 13 Pa	Sdp. 180-200°
24		D	Molekular- Destill.	Sdp. 180°/ 0,1 Pa

Fortsetzung Tabelle 1

Verbindung Nr.	Strukturformel	Herstellungs- methode	Reinigung	Physikal. Eigenschaften
25		A (Ethylacetat)	Krist. (Ethanol)	Smp. 158-161°
26		A (Ethanol)	Krist. (Ethanol)	Smp. 93 - 95°
27		A (Ethanol)	Rohprodukt	flüssig
28		B (Ethanol)	Rohprodukt	Smp. 112 - 116°

Nr.	Verbindung	Strukturformel	Herstellungs- methode	Reinigung	Physikal. Eigenschaften
29	<chem>CC1=CC=C(C=C1)SC2=C(C=C(C=C2)C(=O)N3CCOC3)C(=O)N4CCOC4</chem>		B	Rohprodukt	Smp. 59 - 63°
30	<chem>CC1=CC=C(C=C1)SC2=C(C=C(C=C2)C(=O)N3CCOC3)C(=O)N4CCOC4</chem>		A	Silicagel- Filtration	
31	<chem>CC1=CC=C(C=C1)SC2=C(C=C(C=C2)C(=O)N3CCOC3)C(=O)N4CCOC4</chem>		F	Kristall. (Hexan/Ethyl- acetat)	
32	<chem>CC1=CC=C(C=C1)SC2=C(C=C(C=C2)C(=O)N3CCOC3)C(=O)N4CCOC4</chem>		B	Kristall. (Isopropanol)	

<u>Fortsetzung Tabelle 1</u>	<u>Strukturformel</u>	<u>Herstellungs-</u> <u>methode</u>	<u>Reinigung</u>	<u>Physikal.</u> <u>Eigenschaften</u>
<u>Verbindung</u> <u>Nr.</u>				
33	 <chem>CN1C=CC2=C1SC(C(=O)N3C=CC=C3)S2</chem>		C <sub>1</sub>	Kristall. (Ethylacetat) Smp. 122°
34	 <chem>CN1C=CC2=C1SC(C(=O)N3C=CC=C3)S2</chem>		E	Rohprodukt flüssig

Tabelle 1a - Analysen

Verbindung Nr.		C	H	N	S
1	ber.	64,48	7,58	5,01	11,48 %
	gef.	64,49	7,51	5,10	11,51 %
2	ber.	69,27	8,36	5,04	11,56 %
	gef.	69,14	8,42	5,21	11,18 %
3	ber.	65,72	8,28	9,58	10,97 %
	gef.	65,83	7,99	9,77	10,77 %
4	ber.	68,40	8,04	5,32	12,17 %
	gef.	68,24	8,17	5,43	12,21 %
5	ber.	62,74	8,36	4,30	9,85 %
	gef.	62,89	8,32	4,56	9,78 %
6	ber.	70,98	9,72	4,36	9,97 %
	gef.	70,89	9,58	4,54	9,96 %
7	ber.	75,15	8,67	3,65	8,36 %
	gef.	75,26	8,65	3,90	7,38 %
8	ber.	74,30	7,42	4,13	9,44 %
	gef.	74,34	7,44	4,20	9,21 %
9	ber.	62,11	7,49	4,53	10,36 %
	gef.	62,15	7,59	4,82	10,49 %
10	ber.	67,25	8,47	4,36	9,97 %
	gef.	67,10	8,44	4,43	9,77 %
11	ber.	71,15	7,39	7,90	9,04 %
	gef.	70,99	7,15	8,19	8,68 %

**0088050**

- 39 -

Fortsetzung Tabelle 1a

Verbindung Nr.		C	H	N	S
12	ber.	68,19	7,54	3,61	8,27 %
	gef.	67,95	7,47	3,58	7,87 %
13	ber.	70,35	6,79	4,10	9,39 %
	gef.	70,14	6,77	3,86	9,07 %
14	ber.	65,50	7,90	4,78	10,93 %
	gef.	65,65	7,72	4,83	10,71 %
15	ber.	69,98	9,34	3,71	8,49 %
	gef.	69,84	9,42	3,67	8,38 %
16	ber.	68,02	8,71	4,18	9,56 %
	gef.	68,18	8,71	4,15	9,59 %
17	ber.	58,50	7,36	3,79	17,35 %
	gef.	58,63	7,32	3,86	17,40 %
18	ber.	66,35	7,28	5,95	13,62 %
	gef.	65,94	7,29	5,81	13,33 %
19	ber.	63,97	7,38	4,66	10,67 %
	gef.	62,28	7,50	4,43	12,73 %
20	ber.	67,71	7,31	5,64	6,46 %
	gef.	67,75	7,45	5,75	6,32 %
21	ber.	66,17	8,56	3,22	7,36 %
	gef.	66,15	8,78	3,19	7,38 %
22	ber.	63,37	7,22	5,28	12,08 %
	gef.	63,42	7,31	5,40	12,05 %
23	ber.	66,84	7,60	4,59	10,50 %
	gef.	66,92	7,64	4,63	10,52 %

Fortsetzung Tabelle 1a

Verbindung Nr.		C	H	N	S
24	ber.	61,51	7,17	3,98	9,12 %
	gef.	61,63	7,30	4,05	8,94 %
25	ber.	64,66	5,70	3,77	17,26 %
	gef.	64,98	5,74	4,03	17,01 %
26	ber.	67,67	7,88	4,38	10,03 %
	gef.	67,76	7,77	4,55	9,94 %
27	ber.	65,78	8,06	5,90	13,50 %
	gef.	66,13	8,00	5,83	13,32 %
28	ber.	70,95	7,09	3,94	9,02 %
	gef.	70,68	7,12	4,05	8,85 %
29	ber.	70,95	7,09	3,94	9,02 %
	gef.	70,83	7,03	3,81	9,00 %
30	ber.	67,88	8,74	5,28	12,08 %
	gef.	68,00	8,76	5,57	11,94 %
31	ber.	60,99	7,17	4,74	10,85 %
	gef.	61,05	7,20	4,68	10,60 %
32	ber.	69,12	8,41	4,03	9,22 %
	gef.	69,04	8,64	4,18	8,99 %
33	ber.	63,60	6,86	5,30	12,13 %
	gef.	63,64	6,82	5,40	12,04 %

Die erfindungsgemäßen pigmentierten Massen enthalten ein olefinisch ungesättigtes, photopolymerisierbares Bindemittel. Das Bindemittel kann aus einer oder mehreren ungesättigten Verbindungen bestehen, vorzugsweise enthält es zwei oder drei ungesättigte Verbindungen. Daneben kann das Bindemittel noch andere filmbildende Komponenten enthalten, die nicht ungesättigt sind und daher an der Polymerisation nicht teilnehmen. Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein.

Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Weitere Beispiele hierfür sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol-, oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrit-triacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris(2-acryloyloxyethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte Polyether, acrylierte Polyurethane oder acrylierte Polyester. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000

besitzen. Solche ungesättigte Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Die Bindemittel für die erfundungsgässen photohärtbaren Massen können z.B. ein Gemisch eines einfach ungesättigten und eines mehrfach ungesättigten Monomeren sein.

Meistens verwendet man jedoch Zweikomponenten-Gemische eines Prepolymeren mit einem mehrfach ungesättigten Monomeren oder Dreikomponentengemische, die ausserdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten. Das Prepolymer ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass man ein Lösungsmittel verwenden muss.

Solche Zwei- und Dreikomponentensysteme auf der Basis eines Prepolymeren werden sowohl für Druckfarben als auch für Lacke, Photoresists oder andere gefärbte photohärtbare Massen verwendet. Als Bindemittel für Druckfarben werden vielfach auch Einkomponenten-Systeme auf der Basis photohärtbarer Prepolymerer verwendet.

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z.B. Polymaleinimide oder Polychalkone.

Das Bindemittel kann ausserdem nicht-photopolymerisierbare filmbildende Komponenten enthalten. Diese können z.B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösungsmitteln sein, wie z.B. Nitrocellulose oder Cellulosacetobutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z.B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

Die erfindungsgemäss photohärtbaren Massen enthalten ein Pigment oder einen Farbstoff. Vorzugsweise enthalten sie ein Pigment. Das Pigment kann ein anorganisches Pigment sein, wie z.B. Titandioxid (Rutil oder Anatas), Eisenoxidgelb, Eisenoxidrot, Chromgelb, Chromgrün, Nickel-titangelb, Ultramarinblau, Kobaltblau, Cadmiumgelb, Cadmiumrot oder Zinkweiss. Das Pigment kann ein organisches Pigment sein, wie z.B. ein Mono- oder Bisazopigment oder ein Metallkomplex davon, ein Phthalocyaninpigment, ein polycyclisches Pigment, wie z.B. ein Perylen-, Thioindigo-, Flavanthon-, Chinacridon-, Tetrachlorisoindolinon oder Triphenylmethan-Pigment. Das Pigment kann auch ein Russ sein oder ein Metallpulver, wie z.B. Aluminium- oder Kupferpulver. Das Pigment kann auch ein Gemisch von zwei oder mehreren verschiedenen Pigmenten sein, wie es zur Erzielung bestimmter Farbtöne üblich ist.

Das Pigment kann in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse, vorliegen; in Druckfarben liegen meist 10-30 % Pigment vor.

In Photoresists oder reprographischen Filmen werden zur Farbgebung statt Pigmenten auch häufig Farbstoffe verwendet. Hierbei kann es sich um organische Farbstoffe der verschiedensten Klassen handeln,

beispielsweise Azofarbstoffe, Methinfarbstoffe, Anthrachinon-Farbstoffe oder Metallkomplexfarbstoffe. Diese Farbstoffe sind in den verwendeten Konzentrationen in den jeweiligen Bindemitteln löslich. Die üblichen Konzentrationen sind 0,1 bis 20 %, vorzugsweise 1-5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse.

Aehnliche Probleme wie bei der Strahlenhärtung von gefärbten Massen können auch bei der Strahlenhärtung von ungefärbten Massen, die einen Füllstoff enthalten, auftreten. Auch in diesen Fällen können die vorhin beschriebenen Photoinitiatoren mit Erfolg verwendet werden. Beispiele für solche Massen sind Metallprimer, Grundierungsanstriche und Spachtelmassen. Beispiele für Füllstoffe in solchen Massen sind Kaolin, Talk, Baryt, Gips, Kreide oder silikatische Füllstoffe.

Ausser den drei essentiellen Komponenten (Bindemittel, Pigment, Photoinitiator) kann die photopolymerisierbare Masse weitere Bestandteile enthalten, die vor allem vom beabsichtigten Verwendungsbereich abhängen. Während für die meisten Zwecke lösungsmittelfreie Massen bevorzugt sind, kann zur Erzielung der für den Auftrag benötigten Viskosität der Zusatz eines Lösungsmittels notwendig sein. Hierzu sind die üblichen Lacklösungsmittel geeignet, die häufig Gemische verschiedener Lösungsmittel darstellen. Für einen gleichmässigen Auftrag können auch Verlaufshilfsmittel, Thixotropiemittel oder Netzmittel zugesetzt werden. Bei Druckfarben werden häufig Wachse oder sonstige Gleitmittel zugesetzt.

Obwohl die erfindungsgemässen Massen eine ausgezeichnete Dunkellagerbeständigkeit haben, kann es für bestimmte Zwecke, z.B. für die Verwendung in tropischen Ländern, sinnvoll sein, Polymerisationsinhibitoren zuzusetzen. Hierzu werden z.B. Hydrochinon und dessen Derivate,  $\beta$ -Naphthole, sterisch gehinderte Phenole, Kupferverbindungen, Verbindungen des dreiwertigen Phosphors, Phenothiazin, quartäre Ammoniumverbindungen oder Hydroxylaminederivate verwendet.

Umgekehrt können zur Beschleunigung der UV-Härtung oder Erreichung bestimmter physikalischer Eigenschaften Kettenübertragungsmittel wie tertiäre Amine oder Thiolverbindungen zugesetzt werden. Auch der Zusatz radikalischer Initiatoren wie von Peroxiden oder anderen organischen Perverbindingen sowie von Benzpinakol oder anderen thermisch spaltbaren organischen Verbindungen kann in bestimmten Fällen die Photopolymerisation beschleunigen.

Die erfindungsgemäßen Massen können auch einen Photosensibilisator enthalten, der die spektrale Empfindlichkeit in bestimmte Bereiche verschiebt. Dies kann z.B. ein organischer Farbstoff, Perylen oder ein Derivat des Anthracens oder Thioxanthons sein. Insbesondere Thioxanthonderivate, wie z.B. Alkylthioxanthone oder Thioxanthoncarbonsäureester, bewirken als Sensibilisatoren eine starke Beschleunigung der Photopolymerisation.

Bevorzugt verwendet man als Photoinitiator nur eine Verbindung der Formel I, II oder III. Für spezielle Fälle kann aber die Verwendung eines Gemisches von zwei solchen Verbindungen oder eines Gemisches mit einem anderen bekannten Photoinitiator von Vorteil sein. Die benötigte Menge Photoinitiator in der photohärtbaren gefärbten Masse beträgt 0,1 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 1-6 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Massen können für verschiedene Zwecke verwendet werden. Die wichtigste und bevorzugte Verwendung ist diejenige für Druckfarben. Hierbei kann es sich um solche für Offsetdruck, Hochdruck, Tiefdruck, Siebdruck oder Flexodruck handeln. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Druckfarben für den Offsetdruck, Siebdruck und Tiefdruck.

Ein zweites wichtiges Verwendungsgebiet ist die Verwendung für Anstrichstoffe. Pigmentierte Anstriche finden vor allem als Grundierung für den Korrosionsschutz von Metallen Verwendung, jedoch auch als farbige

Decklacke für dekorative Zwecke auf allen möglichen Substraten wie z.B. Metall, Holz, Pappe, Kunststoff oder Textilien. Von besonderem Interesse ist die Anwendung der erfindungsgemässen Massen für Weisslacke und für schwarzpigmentierte Metallprimer.

Weitere Verwendungsgebiete sind die Strahlenhärtung von Photoresists, die Photovernetzung silberfreier Filme oder sonstige Gebiete der Photoreproduktion.

In all diesen Verwendungen wird die photohärtbare Masse in dünner Schicht auf ein Substrat aufgetragen. Falls ein Lösungsmittel enthalten war, wird dieses anschliessend weitgehend entfernt, beispielsweise durch Erwärmen in einem Trockenofen, durch Darüberleiten von warmer Luft oder durch Infrarot- oder Mikrowellen-Bestrahlung. Die getrocknete Schicht wird dann mit kurzwelligem Licht bestrahlt, vorzugsweise mit UV-Licht vom Wellenlängenbereich 250 - 400 nm. Als Lichtquellen sind hierzu z.B. Quecksilbermitteldruck-, -hochdruck-niederdruckstrahler sowie superaktinische Leuchtstoffröhren geeignet. Vorzugsweise wird die Strahlungshärtung in kontinuierlichem Verfahren durchgeführt, wobei das zu härtende Material unter der Strahlenquelle vorbeitransportiert wird. Die Transportgeschwindigkeit ist massgeblich für die Produktionsgeschwindigkeit des Artikels; sie hängt von der benötigten Bestrahlungszeit ab. Deshalb ist die Beschleunigung der Strahlenhärtung durch Photoinitiatoren ein wichtiger Faktor für die Produktion solcher Artikel und es ist einer der Vorteile der Photoinitiatoren der Formeln I, II und III, dass sie bereits in niedriger Konzentration auch bei Massen mit hohem Pigmentgehalt eine rasche Härtung gewährleisten.

Bei Verwendung eines Hybrid-Systems als Bindemittel kann die Härtung des Filmes in zwei Stufen durchgeführt werden. Beispielsweise wird durch Strahlenpolymerisation der photopolymerisierbaren Anteile ein Prepolymer geschaffen, das anschliessend durch thermische Kondensation der kondensierbaren Anteile ausgehärtet wird. Eine solche zweistufige

stufige Verfahrensweise kann z.B. für Beschichtungen oder Verklebungen von Interesse sein, sowie bei der Härtung von relativ dicken Schichten.

Ein anderes zweistufiges Verfahren ist die Kombination von Elektronenbestrahlung und UV-Bestrahlung, die ebenfalls für dickere Schichten von Interesse ist. Während die Elektronenstrahlen eine Härtung in der Tiefe des Filmes bewirken, wird die Oberfläche durch die UV-Bestrahlung gehärtet.

Die folgenden Beispiele erläutern die Eigenschaften und Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen photohärtbaren Massen. Teile sind darin Gewichtsteile, Prozente sind Gewichts-Prozente.

Beispiel 1: Eine blaue Druckfarbe wird nach folgender Rezeptur hergestellt:

66 Teile Setalin<sup>®</sup> AP 560 (Urethanacrylatharz der Fa. Synthese, Holland),

11 Teile 4,4'-Di-(β-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan-2,2 (Ebecryl<sup>®</sup> 150, UCB, Belgien),

23 Teile Irgalithblau GLSM (Ciba-Geigy AG, Basel)

Das Gemisch wird auf einem 3-Walzenstuhl homogenisiert und bis auf eine Korngrösse von 5 µ gemahlen.

Von dieser Druckfarbe werden jeweils 5 g mit der gewünschten Menge an Photoinitiator auf einer Tellerreibmaschine unter einem Druck von 180 kg/m<sup>2</sup> unter Wasserkühlung homogen vermischt.

Von dieser Druckfarbe werden mit einem Probendruckgerät (Fa. Prüfbau, BR Deutschland) Offsetdrucke auf 4 x 20 cm Streifen aus Spezialpapier gemacht. Die Druckbedingungen sind:

Auflage Druckfarbe       $2 \text{ g/m}^2$   
Anpressdruck               $25 \text{ kg/cm}^2$   
Druckgeschwindigkeit     $2 \text{ m/sec}$

Hierbei wird eine Druckwalze mit Metalloberfläche (Aluminium) verwendet.

Die bedruckten Proben werden in einem UV-Bestrahlungsgerät (QC-Processor der Fa. RPC, USA) bei einer Lampenleistung von 80 W/cm und einem Abstand zur Lampe von 11 cm bestrahlt. Die Bestrahlungszeit wird durch Variation der Transportgeschwindigkeit der Proben variiert.

Die Oberflächentrocknung der Druckfarbe wird unmittelbar nach der Bestrahlung durch den sogenannten Transfer-Test geprüft. Dabei wird ein weisses Papier unter einem Druck von  $25 \text{ kg/cm}^2$  an die bedruckte Probe angepresst. Wenn das Papier farblos bleibt, ist der Test bestanden. Wenn sichtbare Mengen Farbe auf den Teststreifen übertragen werden, so ist dies ein Zeichen, dass die Oberfläche der Probe noch nicht genügend gehärtet ist.

In der Tabelle 2 ist die maximale Transportgeschwindigkeit angegeben, bei der der Transfer-Test noch bestanden wurde.

Zur Prüfung der Durchhärtung der Druckfarbe werden ebenfalls Offset-Drucke hergestellt wie vorhin beschrieben, jedoch werden Druckwalzen mit Gummi-Oberfläche verwendet und es wird die Metallseite von Aluminium-beschichteten Papierstreifen bedruckt.

Die Bestrahlung geschieht wie oben beschrieben. Unmittelbar nach der Bestrahlung wird die Durchhärtung in einem REL-Durchhärtungsprüfgerät getestet. Dabei wird auf die bedruckte Probe ein mit Stoff überspannter Aluminium-Zylinder aufgesetzt und unter einem Druck von

$220 \text{ g/cm}^2$  innerhalb 10 Sec. einmal um die eigene Achse gedreht. Wenn dabei auf der Probe sichtbare Beschädigungen entstehen, so ist die Druckfarbe ungenügend durchgehärtet. In der Tabelle 2 wird die maximale Transportgeschwindigkeit angegeben, bei der der REL-Test noch bestanden wurde.

Tabelle 2

Verbindung Nr.	Photoinitiator Menge (Gew.-%)	Maximale Transportgeschwindigkeit (m/min)	
		Transfer-Test (Oberflächenhärtung)	REL-Test (Durchhärtung)
1	6	>170	70
	3	130	40
2	6	150	30
	3	60	20
3	6	170	40
	3	70	30
4	6	60	50
	3	20	10
5	6	>170	40
	3	80	20
6	6	70	20
	3	20	< 10
9	6	>170	50
	3	130	30
10	6	90	30
	3	60	20
11	6	100	20
	3	50	20
12	6	80	20
	3	20	20

**0088050**

- 50 -

Photoinitiator Nr.	Verbindung Nr.	Menge	Maximale Transportgeschwindigkeit (m/min)	
			Transfer-Test (Oberflächenhärtung)	REL-Test (Durchhärtung)
14		6	170	30
		3	80	20
15		6	60	30
		3	30	20
16		6	>170	50
		3	130	40
17		6	>170	50
		3	80	30
19		6	>170	50
		3	80	30
21		6	80	30
		3	20	10
22		6	>170	30
		3	100	20
23		6	150	40
		3	60	20
26		6	>170	40
		3	80	20
27		6	70	20
		3	20	10
29		6	>170	40
		3	70	20
32		6	>170	30
		3	40	20

Beispiel 2: Mitverwendung von Thioxanthonen als Sensibilisatoren.

Es wird ein Weisslack nach folgender Rezeptur hergestellt:

17,6 g Ebecryl<sup>®</sup> 593 (Polyesteracrylatharz der Fa. UCB, Belgien),

11,8 g N-Vinylpyrrolidon

19,6 g Titandioxid RTC-2 (Titandioxid der Fa. Tioxide, England),

19,6 g Sachtolith<sup>®</sup> HDA (Lithopone der Sachtleben Chemie, BRD)

11,8 g Trimethylolpropan-trisacrylat,

19,6 g Setalux<sup>®</sup> UV 2276 (acryliertes Epoxidharz auf der Basis von Bisphenol A, Kunstharzfabrik Synthese, Holland).

Die obigen Komponenten werden zusammen mit 125 g Glasperlen (Durchmesser 4 cm) in einer 250 ml Glasflasche während mindestens 24 Stunden auf eine Korngrösse  $\leq 5 \mu\text{m}$  gemahlen.

Die so erhaltene Stammpaste wird in Portionen geteilt und jede Portion mit den in der Tabelle 3 angegebenen Photoinitiatoren und Photosensibilisatoren (Co-Initiatoren) durch Einröhren bei 60°C gemischt und die Mischungen nochmals 16 Stunden mit Glasperlen gemahlen.

Die so hergestellten Weisslacke werden in einer Dicke von 30  $\mu\text{m}$  mit einem Rakel auf Glasplatten aufgetragen. Die Proben werden in einem PPG-Bestrahlungsgerät mit einer Lampe von 80 W/cm in einem Durchgang belichtet. Dabei wird die Geschwindigkeit des Durchganges der Proben durch das Bestrahlungsgerät laufend gesteigert bis keine ausreichende Härtung mehr eintritt. Die maximale Geschwindigkeit, bei der noch ein wischfester Lackfilm entsteht, ist in Tabelle 3 als "Härtungsgeschwindigkeit" angegeben.

Hierbei werden folgende Verbindungen verwendet:

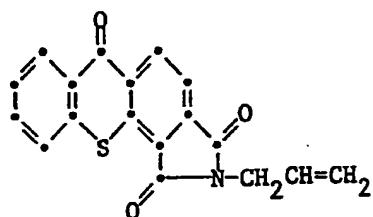
PI 1 = Verbindung Nr. 1 der Tabelle 1

PS 1 = 2-Isopropylthioxanthon

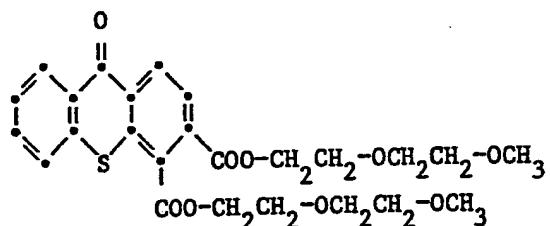
PS 2 = 2-Dodecylthioxanthon

PS 3 = 2-Methyl-6-ethoxycarbonyl-thioxanthon

PS 4 = Verbindung der Formel



PS 5 = Verbindung der Formel



PS 6 = 2-Methoxy-6-ethoxycarbonyl-thioxanthon.

Tabelle 3

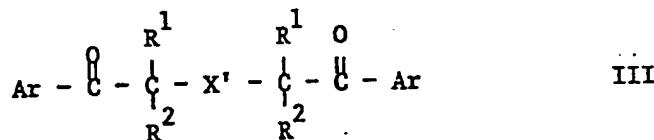
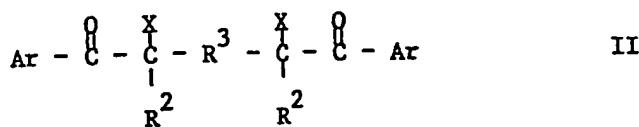
Photoinitiator	Co-Initiator (Sensibilisator)	Härtungsgeschwindigkeit
2 % PI 1	-	10 m/min.
-	0,5 % PS 3	10 m/min.
2 % PI 1	0,25 % PS 3	70 m/min.
2 % PI 1	0,25 % PS 4	90 m/min.
2 % PI 1	0,25 % PS 5	60 m/min.
2 % PI 1	0,25 % PS 6	70 m/min.

Man ersieht daraus, dass bereits kleine Mengen des Sensibilisators die Härtungsgeschwindigkeit wesentlich beschleunigen.

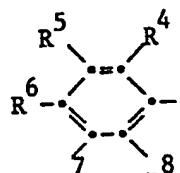
Patentansprüche

1. Photohärtbare gefärbte Masse, enthaltend

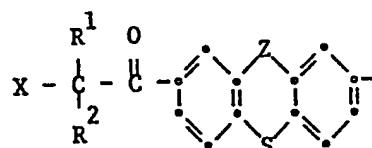
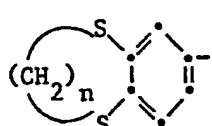
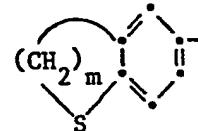
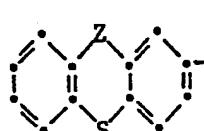
- a) ein olefinisch ungesättigtes, photopolymerisierbares Bindemittel,
- b) ein Pigment oder einen Farbstoff und
- c) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I, II oder III,



worin Ar einen schwefelhaltigen aromatischen Rest bedeutet,  
ausgewählt aus einer der folgenden Formeln,



IV



worin m 2 oder 3 und n 1, 2 oder 3 ist,

z eine direkte Bindung,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$  oder  $-\text{S}-$  bedeutet,

$\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,

$\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_3\text{--C}_{12}$ -Alkenyl,  $\text{C}_5\text{--C}_6$ -Cycloalkyl, Phenyl,  $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkoxy,

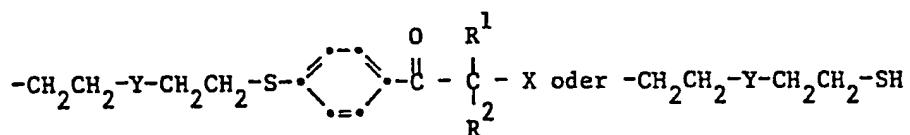
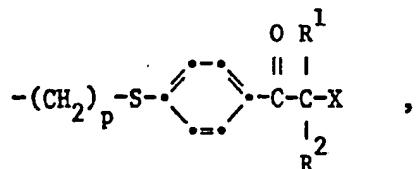
$\text{C}_2\text{--C}_4$ -Hydroxyalkoxy, Phenoxy,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{--C}_4\text{-Alkyl})$ ,  $-\text{S--R}^9$ ,  $-\text{SO--R}^9$

oder  $-\text{SO}_2\text{--R}^9$  bedeuten, jedoch mindestens einer der Reste  $\text{R}^4$  bis  $\text{R}^8$  eine Gruppe  $-\text{S--R}^9$  oder  $-\text{SO--R}^9$  ist,

$\text{R}^9$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_3\text{--C}_{12}$ -Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxy-cyclohexyl durch Cl, CN, SH,  $-\text{N}(\text{C}_1\text{--C}_4\text{-Alkyl})_2$ , Piperidino, Morpholino, OH,  $-\text{O}(\text{C}_1\text{--C}_4\text{-Alkyl})$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{C}_1\text{--C}_4\text{-Alkyl})$ ,  $-\text{OOC--R}^{10}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{--C}_8\text{-Alkyl})$ ,  $-\text{CON}(\text{C}_1\text{--C}_4\text{-Alkyl})_2$ ,

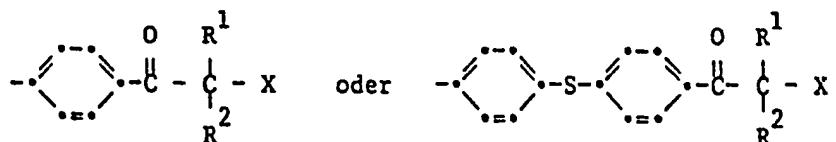
$-\text{CON}(\text{C}_1\text{--C}_4\text{-Alkyl})_2$ ,  $-\text{CO}(\text{C}_1\text{--C}_4\text{-Alkyl})$  oder  $-\text{CO-Phenyl}$  substituiertes

$\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2,3-Epoxypropyl, Phenyl,  $\text{C}_7\text{--C}_9$ -Phenylalkyl,  $\text{C}_7\text{--C}_9$ -Phenylhydroxyalkyl, durch Halogen,  $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkoxy oder  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{--C}_4\text{-Alkyl})$  substituiertes Phenyl, 2-Benzthiazolyl, 2-Benzimidazolyl oder einen Rest der Formel



bedeutet, worin p null bis 4 und

Y Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, oder  $\text{R}^9$  einen Rest der Formel



bedeutet,

$R^{10} C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_2-C_4$ -Alkenyl oder Phenyl bedeutet,

$X$  eine Aminogruppe  $-N(R^{11})(R^{12})$  ist,

$X'$  ein zweiwertiger Rest der Formel  $-N\begin{array}{c} \cdots \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \cdots \end{array} N-$ ,  $-N(R^{13})-$  oder

$-N(R^{13})-(CH_2)_x-N(R^{13})-$  ist, worin  $x$  1 bis 8 bedeutet,

$R^{11}$  Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl, durch OH,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder CN

substituiertes  $C_2-C_4$ -Alkyl,  $C_3-C_5$ -Alkenyl, Cyclohexyl,  $C_7-C_9$ -

Phenylalkyl, Phenyl oder durch Cl,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder

$-COO(C_1-C_4$ -Alkyl) substituiertes Phenyl bedeutet, oder  $R^{11}$  und  $R^1$

zusammen die Gruppe  $-CH_2OCH_2-$  bedeuten,

$R^{12}$  eine der für  $R^{11}$  gegebenen Bedeutungen hat oder zusammen mit  $R^{11}$

$C_3-C_7$ -Alkylen bedeutet, das durch -O-, -S- oder  $-N(R^{14})-$  unterbrochen

sein kann, oder  $R^{12}$  zusammen mit  $R^2 C_1-C_8$ -Alkylen,  $C_7-C_{10}$ -Phenyl-

alkylen, o-Xylylen oder  $C_1-C_3$ -Oxa- oder Azaalkylen bedeutet,

$R^{13}$  Wasserstoff,  $C_1-C_9$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Hydroxyalkyl, Cyclohexyl oder

Benzyl ist,

$R^{14}$  Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Hydroxyalkyl,  $-CH_2CH_2CN$  oder

$-CH_2CH_2COO(C_1-C_4$ -Alkyl) bedeutet,

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander  $C_1-C_8$ -Alkyl, durch OH,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,

CN,  $-COO(C_1-C_8$ -Alkyl) oder  $-N(R^{11})(R^{12})$  substituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl,

Phenyl, Chlorphenyl,  $R^9-S$ -Phenyl oder  $C_7-C_9$ -Phenylalkyl bedeuten

oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen  $C_2-C_8$ -Alkylen,  $C_3-C_9$ -Oxa- oder Azaalkylen

bedeuten,

$R^3$  eine direkte Bindung,  $C_1-C_6$ -Alkylen,  $C_2-C_6$ -Oxaalkylen oder

Cyclohexylen ist oder zusammen mit den beiden Substituenten  $R^2$  und

den beiden C-Atomen, an die diese Substituenten gebunden sind, einen

Cyclopantan-, Cyclohexan-, Cyclohexen-, Endomethylencyclohexan- oder

Endomethylencyclohexenring bildet.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

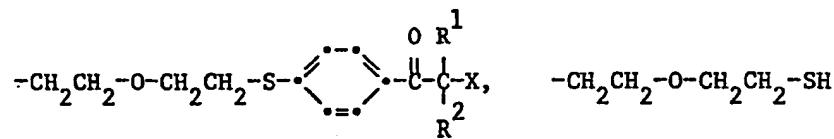
Ar ein Rest der Formel IV ist, in dem mindestens einer der Reste

$R^4$  bis  $R^8$  eine Gruppe  $-S-R^9$  darstellt.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Photoinitiator eine Verbindung der Formel I ist.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Photoinitiator eine Verbindung der Formel I ist, worin Ar ein durch 1 oder 2 der Gruppen  $-S-R^9$  und gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkoxygruppen substituierter Phenylrest ist,

$R^9$  Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl, Cyclohexyl,  $C_7-C_9$ -Phenylalkyl, Phenyl, durch  $C_1-C_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl oder eine der Gruppen  $-CH_2CH_2OH$ ,  $-CH_2CH_2-OOC-CH=CH_2$ ,  $-CH_2CN$ ,  $-CH_2COOH$ ,  $-CH_2COO(C_1-C_8$ -Alkyl),  $-CH_2CH_2CN$ ,  $-CH_2CH_2COO(C_1-C_8$ -Alkyl),



oder

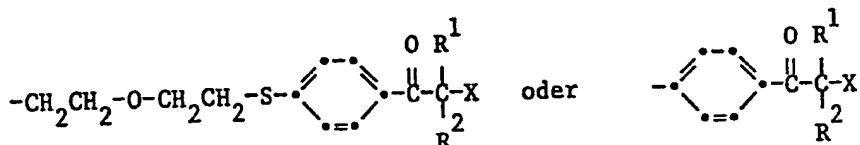


$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander  $C_1-C_4$ -Alkyl, Phenyl oder  $C_7-C_9$ -Phenylalkyl sind oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen  $C_2-C_8$ -Alkylen sind und X eine Aminogruppe  $-N(R^{11})(R^{12})$  ist, worin

$R^{11}$   $C_1-C_8$ -Alkyl, durch OH,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder CN substituiertes  $C_2-C_4$ -Alkyl oder  $C_3-C_5$ -Alkenyl ist und  $R^{12}$  eine der für  $R^{11}$  gegebenen Bedeutungen hat oder zusammen mit  $R^{11}$   $C_4-C_5$ -Alkylen bedeutet, das durch  $-O-$ ,  $-S-$  oder  $-N(R^{14})-$  unterbrochen sein kann, wobei  $R^{14}$   $C_1-C_4$ -Alkyl, 2-Cyanoethyl 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl ist.

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Photoinitiator eine Verbindung der Formel I ist, worin

Ar ein durch die Gruppe  $-S-R^9$  substituierter Phenylrest ist,  
 $R^9$  Wasserstoff,  $C_1-C_8$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl, Cyclohexyl, Benzyl,  
 Phenyl, Tolyl oder eine der Gruppen  $-CH_2CH_2OH$ ,  $-CH_2CH_2-OOC-CH=CH_2$ ,  
 $-CH_2-COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ ,  $-CH_2CH_2-COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ ,



bedeutet,

$R^1$  und  $R^2$   $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen  $C_4-C_5$ -Alkylen bedeuten  
und

X ein Morpholinorest oder ein Rest der Formel  $-N(CH_2CH_2-OCH_3)_2$  ist.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Photoinitiator eine Verbindung der Formel I ist, worin Ar 4-Mercapto-phenyl, 4-Methylthiophenyl oder 4-(2-Hydroxyethyl)thiophenyl ist,  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder Butyl sind und X eine Morpholinogruppe ist.

7. Druckfarbe gemäss Anspruch 1.

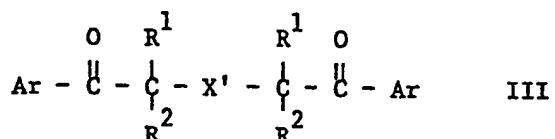
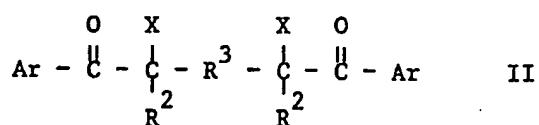
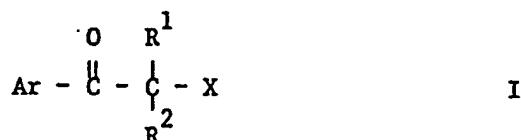
8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, enthaltend zusätzlich als Sensibilisator ein Thioxanthon-Derivat.

9. Verfahren zur photochemischen Härtung von gefärbten Massen, die ein olefinisch ungesättigtes, photopolymerisierbares Bindemittel, ein Pigment und einen Photoinitiator enthalten durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht, dadurch gekennzeichnet, dass man als Photoinitiator eine Verbindung der Formel I, II oder III gemäss Anspruch 1 verwendet.

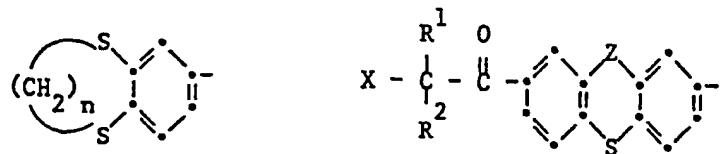
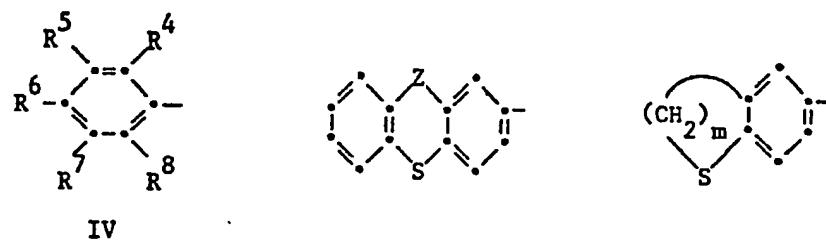
10. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die gefärbte Masse eine Druckfarbe ist.

11. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich als Sensibilisator ein Thioxanthon-Derivat verwendet.

## 12. Verbindung der Formel I, II oder III,



worin Ar einen schwefelhaltigen aromatischen Rest bedeutet, ausgewählt aus einer der folgenden Formeln,



worin  $m$  2 oder 3 und  $n$  1, 2 oder 3 ist.

Z eine direkte Bindung,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$  oder  $-\text{S}-$  bedeutet,

$P_4^4 P_5^5 P_6^6 P_7^7$  und  $P_8^8$  unabhängige vereinbarenden Wasserknoten. Wegen

$\text{C}=\text{C}$  =Alkyl,  $\text{C}=\text{C}$  =Alkenyl,  $\text{C}=\text{C}$  =Cycloalkyl, Phenyl,  $\text{C}=\text{C}$  =Alkoxy

$t_1-t_4$ -Alkyl,  $t_3-t_{12}$ -Alkenyl,  $t_5-t_6$ -Cycloalkyl, Phenyl,  $t_1-t_4$ -Alkoxy,  $t_6-t_6$ -Hydroxalkoxy, Phenoxy,  $\text{COO}^+$ ,  $\text{COO}(\text{S}-\text{A})^+$ ,  $\text{S}^{+}\text{O}_2^-$ ,  $\text{SO}_2^-$

$C_2-C_4$ -Hydroxyalkoxy, Phenoxy, -COOH, -COO( $C_1-C_4$ -Alkyl), -S-R', -SO-R'

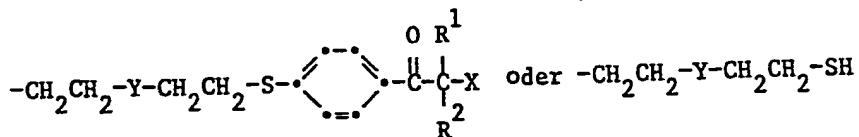
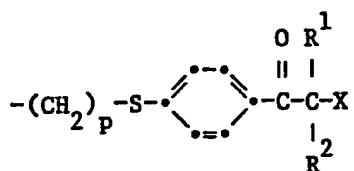
oder  $\text{-SO}_2\text{-R}'$  bedeuten, jedoch mindestens einer der Reste  $R^4$  bis  $R^8$  eine

### Gruppe -S-R<sup>9</sup>

oder  $-\text{SO}-\text{R}^9$  ist,

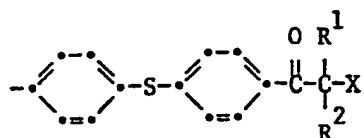
$\text{R}^9$  Wasserstoff,  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxy-cyclohexyl, durch Cl, CN, SH,  $-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$ , Piperidino, Morpholino,  $-\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$ ,  $-\text{OOC}-\text{R}^{10}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl})$ ,  $-\text{CON}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$ ,

$-\text{CON}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$ ,  $-\text{CO}-(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$  oder  $-\text{CO}$ -Phenyl substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ , 2-Hydroxypropyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2,3-Epoxypropyl,  $\text{C}_7\text{-C}_9$ -Phenylalkyl,  $\text{C}_7\text{-C}_9$ -Phenylhydroxyalkyl, durch Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$  oder  $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$  substituiertes Phenyl, 2-Benzthiazolyl, 2-Benzimidazolyl oder einen Rest der Formel



bedeutet, worin p null bis 4 und

Y Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, oder  $\text{R}^9$  einen Rest der Formel



bedeutet,

$\text{R}^{10}$   $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkenyl oder Phenyl bedeutet,

X eine Aminogruppe  $-\text{N}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$  ist,

X' ein zweiwertiger Rest der Formel  $-\text{N}(\text{R}^{13})-$ ,  $-\text{N}(\text{R}^{13})-$

oder  $-\text{N}(\text{R}^{13})\text{-}(\text{CH}_2)_x\text{-N}(\text{R}^{13})-$  ist, worin x 1 bis 8 bedeutet,

$\text{R}^{11}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, durch OH,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy oder CN

substituiertes  $C_2-C_4$ -Alkyl,  $C_3-C_5$ -Alkenyl, Cyclohexyl,  $C_7-C_9$ -Phenylalkyl, Phenyl oder durch  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder  $-COO(C_1-C_4$ -Alkyl) substituiertes Phenyl bedeutet, oder  $R^{11}$  und  $R^1$  zusammen die Gruppe  $-CH_2OCH_2-$  bedeuten,

$R^{12}$  eine der für  $R^{11}$  gegebenen Bedeutungen hat oder zusammen mit  $R^{11}$   $C_3-C_7$ -Alkylen bedeutet, das durch  $-O-$ ,  $-S-$  oder  $-N(R^{14})-$  unterbrochen sein kann, oder  $R^{12}$  zusammen mit  $R^2 C_1-C_8$ -Alkylen,  $C_7-C_{10}$ -Phenylalkylen, o-Xylylen oder  $C_1-C_3$ -Oxa- oder Azaalkylen bedeutet,  $R^{13}$  Wasserstoff,  $C_1-C_9$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Hydroxyalkyl, Cyclohexyl oder Benzyl ist,

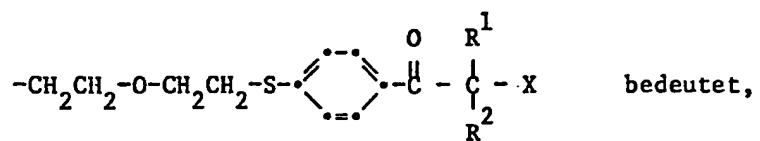
$R^{14}$  Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Hydroxyalkyl,  $-CH_2CH_2CN$  oder  $-CH_2CH_2COO(C_1-C_4$ -Alkyl) bedeutet,

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander  $C_1-C_8$ -Alkyl, durch OH,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, CN,  $-COO(C_1-C_8$ -Alkyl) oder  $-N(R^{11})(R^{12})$  substituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl, Phenyl, Chlorphenyl,  $R^9-S$ -Phenyl oder  $C_7-C_9$ -Phenylalkyl bedeuten oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen  $C_2-C_8$ -Alkylen,  $C_3-C_9$ -Oxa- oder Azalkylen bedeutet,

$R^3$  eine direkte Bindung,  $C_1-C_6$ -Alkylen;  $C_2-C_6$ -Oxaalkylen oder Cyclohexylen ist oder zusammen mit den beiden Substituenten  $R^2$  und den beiden C-Atomen, an die diese Substituenten gebunden sind, einen Cyclopantan-, Cyclohexan-, Cyclohexen-, Endomethylenyclohexan- oder Endomethylenyclohexenring bildet.

13. Verbindung gemäss Anspruch 12 der Formel I, worin Ar eine Gruppe der Formel IV ist, in welcher mindestens einer der Reste  $R^4$  bis  $R^8$  eine Gruppe  $-S-R^9$  bedeutet.

14. Verbindung gemäss Anspruch 12 der Formel I, worin Ar ein durch die Gruppe  $-S-R^9$  substituierter Phenylrest ist,  $R^9$  Wasserstoff  $C_5-C_8$ -Alkyl,  $C_3-C_5$ -Alkenyl, Cyclohexyl, Benzyl, Tollyl oder eine der Gruppen  $-CH_2CH_2-OOC-CH=CH_2$ ,  $-CH_2-COO(C_1-C_4$ -Alkyl),  $-CH_2CH_2-COO(C_1-C_4$ -Alkyl) oder



$R^1$  und  $R^2$   $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen  $C_4-C_5$ -Alkylen bedeuten und X ein Morphinorest oder ein Rest der Formel  
 $-N(CH_2CH_2-OCH_3)_2$  ist.

## 15. Die Verbindung der Formel

